Série A, N° 3909
N° D'ORDRE
4760

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Romuald SKOWRONSKI

1re THESE

Contribution à l'étude des quinols non saturés: éthyléniques, acétyléniques et propargyliques. Détermination de la stéréoisométrie des diquinols.

2e THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Juin 1962 devant la Commission d'examen

M. NORMANT — Président
M. WILLEMART, M. CADIOT — Examinateurs

Série A, N° 3909
N° D'ORDRE
4760

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Romuald SKOWRONSKI

1re THESE

Contribution à l'étude des quinols non saturés : éthyléniques, acétyléniques et propargyliques. Détermination de la stéréoisométrie des diquinols.

2e THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Juin 1962 devant la Commission d'examen

M. NORMANT — Président
M. WILLEMART, M. CADIOT — Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Janvier 1962

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse sup. et algèbre sup.
De BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et histol. comparées
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applic.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés
PRÉVOST	T	Chimie organique
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie et cristallographie
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay)
AUGER (P.)	T	Physique quantique et relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN (H.)	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du globe
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.)
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale
DRACH (P.)	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)
LUCAS R.	T	Recherches physiques
THOMAS (A.)	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
MORAND (M.)	T	Enseignement de physique
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique expér. des fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynam. atmosph.
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
De CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique
THELLIER	T	Physique du globe
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théor. des nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffract. électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
JACQUINOT	T	Spectrosc. et phys. céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories physiques
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéralogie et cristallographie
MATHIEU (J.-P.)	T	Physique (Optique)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des probab. et phys. math.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (Technique aéronautique)
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral
NORMANT	T	Synthèse organique générale
BÉNARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S).
DUGUÉ	T	Stastistiques mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.)
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Applications de l'analyse à la géom.
DEVILLERS	T	Anatomie et histologie comparées
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géogr. physique et géol. dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T	Technique mathémat. de la phys.
ROCH (E.)	T	Géologie
SCHATZMAN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET	T	Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T	Géologie appliquée

Mme TONNELAT	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechn. générale
BRUSSET	T	Chimie systématique
LÉVY (M.)	T	Physique théor. des hautes énergies
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.)
BRUN	T	Mécanique théor. des fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.)
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS (J.-E.)	T	Chimie organique
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.)
MICHEL (André)	T	Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T	Energétique générale
ROUAULT	T	Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER		Physiologie comparée
CAMUS		Physiologie vég. (B.M.P.V.)
CASTAING	T	Physique (Orsay)
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay)
NOIROT		Evolution des êtres organisés
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay)
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie théorique
TEILLAC	T	Phys. nucléaire et radioactivité
TONNELAT	T	Biologie physicochimique
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART		Chimie (P.C.B.)
DODÉ	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches physiques
GUINOCHET	T	Biologie végétale (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.)
CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor. des groupes
ARNOULT	T	Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay)
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS (G.)	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie physique
BERTHELOT	T	Phys. fond. des haut. énerg. (Orsay)
BRICARD	T	Météorologie et phys. de l'atmosph.
Mme ALBÉ-FESSARD		Psychophysiologie
FRIEDEL		Physique des solides (Orsay)
JULIA (M.)		Etude des molécul. natur. compl.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) - (Orsay)
MAGAT		Physicochimie des radio-éléments
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay)
De POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMÉE	T	Physiologie vég. B.M.P.V. (Orsay)
GUÉRIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay)
CHATELET (M.)		Chimie (P.C.B.)
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay)
MATTLER	T	Physique S.P.C.N. (Orsay)
MICHEL (Louis)		Phys. théor. des htes énerg. (Orsay)
BERGERARD		Zoologie (Orsay)
BERTEIN		Electronique (Orsay)
BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay)
Mme COUTURE		Thermodynam. et mécan. physique
ELLENBERGER		Géologie appliquée s. le terrain
FRANC		Biologie animale (P.C.B.)
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay)
STOLKOWSKI		Physiologie générale
ACHER		Chimie biologique (Orsay)
BAUDOIN		Biologie animale P.C.B.
BEAUMONT		Biologie animale S.P.C.N.
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOURREAU		Botanique
CURIE (D.)		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER		Physiologie végétale
TORTRAT		Calcul des probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.)
DAUDEL	T	Méc. ondul. appl. à la chim. théo et à la physique nucléaire
Mlle FOURCROY		Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécan. analytique et mécan. céleste
Mlle VEIL		Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécan. physique et expérimentale
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay)
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)
CAIRE		Géogr. phys. et géolog. dynamique
COMOLET		Mécanique des fluides
CORABŒUF		Physiologie animale
DELLOUE		Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.)
JULLIEN (J.)		Chimie (P.C.B.)
MALGRANGE		Technique mathém. de la physique
OLIVIER		Anthropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE		Physique E.N.S. (Orsay)

Secrétaire général ... R. POULLAIN

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Recherches Organiques de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

Nous prions Monsieur le Professeur Willemart de trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son Laboratoire, l'intérêt constant qu'il a porté à nos recherches et les conseils, qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Monsieur le Professeur Cadiot a dirigé ce travail , nous lui exprimons toute notre gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté à nos recherches.

Nous adressons tous nos remerciements à Monsieur Chodkiewicz Maître de Recherches qui nous a donné des conseils utiles et judicieux surtout au début de nos recherches.

Nous ne saurions oublier la sympathie que nous avons trouvée auprès de nos camarades et du personnel du Laboratoire, ni l'aide effective qu'ils nous ont souvent prêtée. Nous les en remercions bien sincèrement.

Nous témoignons également notre gratitude à M. Lévy pour les nombreuses déterminations effectuées dans le service d'analyses du Centre National de la Recherche Scientifique, ainsi qu'au Laboratoire de spectrographie de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, dirigé par Mademoiselle Quintin, Professeur.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'obtention d'une allocation de recherches. Que M. le Directeur Général du Centre National de la Recherche Scientifique veuille agréer l'expression de notre profonde reconnaissance.

Le travail a été effectué dans le laboratoire de recherche
sous la direction de [illegible]

INTRODUCTION

Le présent travail est une contribution à l'étude des quinols non saturés. Nous avons plus particulièrement examiné les mono et diquinols éthyléniques et prepargyliques, en nous attachant au triple aspect de leur préparation, de leurs propriétés et de leur isomérie.

Notre travail s'intégre dans le cadre de recherches entreprises depuis plusieurs années au laboratoire sur les dérivés α-acétyléniques de quinones diverses.

Il nous parait utile avant de définir et d'exposer notre propre travail de rappeler brièvement l'ensemble des résultats antérieurement acquis dans ce vaste domaine qui s'est surtout développé au cours des toutes dernières années. Nous insisterons plus particulièrement sur les travaux de notre laboratoire.

En 1948, Ch. Dufraisse et ses collaborateurs (1), G. Rio (2) plus particulièrement, ont étudié la phényléthynylation de l'anthraquinone par le magnésien et le lithien du phénylacétylène. Ils ont ainsi obtenu la phényléthynyl-10 oxanthrone et le bis phényléthyl-9,10 dihydro-9,10 anthranediol-9,10 et examiné leurs propriétés.

En 1957, un examen plus général de l'alcynylation des quinones a été entrepris presque simultanément en Allemagne chez le Professeur Ried (3) (p.benzoquinone, naphtoquinone, l'anthraquinone et phénanthrène-quinone) et à Paris dans le

---

(1) Ch. DUFRAISSE, J. MATHIEU et G. RIO, Comptes rendus, 1948, 227, 937

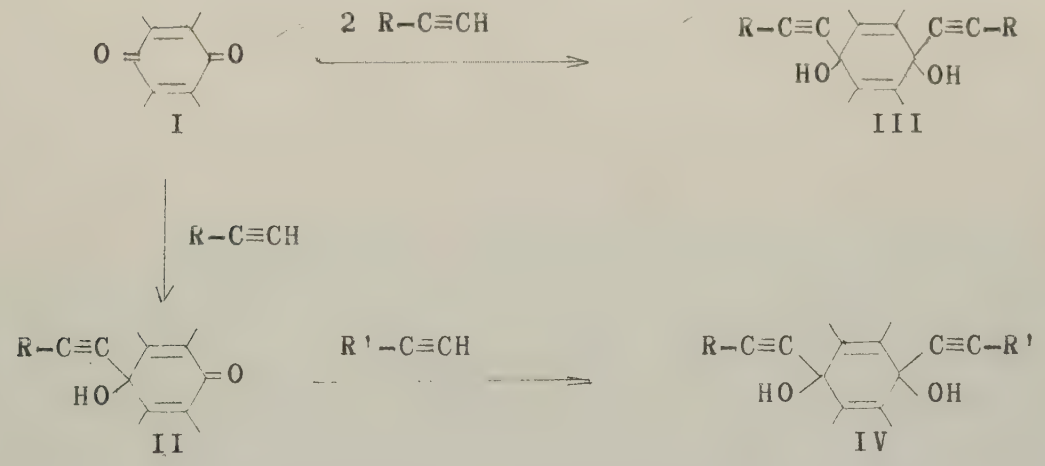
(2) G. RIO, Ann. Chim., 1954, 9, 182.

(3) W. RIED et H.Y. SCHMIDT, Angew. Chem. 1957, 69, 205.

laboratoire du Professeur A. Willemart (4) (anthraquinone, benzoquinone et phénantrènequinone).

L'alcynylation des quinones I * peut généralement fournir les monoquinols II ou des diquinols III, suivant les conditions réactionnelles (4) (5) utilisées.

Cette réaction est particulièrement facile avec l'anthraquinone et beaucoup plus difficile avec les para, oxydantes, et les ortho quinones. La réaction d'un autre acétylénique sur un monoquinol II permet d'accéder au diquinol dissymétrique IV ; dans ce cas il est préférable d'opérer sur l'éther méthylique correspondant afin d'éviter les inconvénients dus à la réversibilité du système :



---

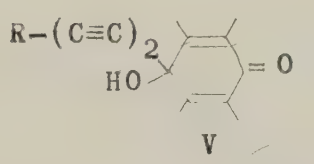
* Dans la suite de ce texte nous donnerons des schémas relatifs à l'anthraquinone, cas le plus étudié.

(4) W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, Comptes rendus, 1957, 245, 2061.

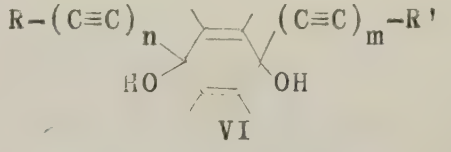
(5) W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, Comptes rendus, 1958, 247, 2383.

La chimie des quinols et plus particulièrement celle des dihydroanthracéniques s'est révélée très féconde (6).

Les mono et diquinols vrais (II -R=H ; III -R=H et IV -R'=H) présentent les réactions des acétyléniques vrais, ils peuvent réagir avec les bromo-1 acétyléniques dans la réaction de Chodkiewicz pour donner les composés polyacétyléniques correspondants des types V et VI.



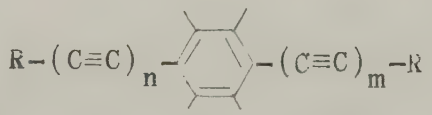
V



VI

n = 1 ou 2
m = 1 ou 2

La réduction par les sels stanneux des diquinols, surtout des diquinols dihydroanthracéniques, des différents types précédents III, IV et VI (4) (5) (6) (7) fournit des arènes polyacétyléniques du type VII



VII

n = 1 ou 2
m = 1 ou 2

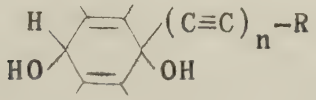
---

(6) W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, Comptes Rendus, 1959, 248, 116

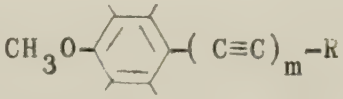
(7) W. RIED, H.J. SCHMIDT et A. UKSCHEL, Chemische Berichte 1958, 91, 2472.

Par contre la réduction dans cès conditions des dérivés d'ortho-quinones (phénanthrènequinoné) èn arènes correspondants n'a pas pu être effectuée.

La réduction par le tétrahydruroaluminate de lithium des monoquinols II et V a permis de passer aux diquinols secondaires-tertiaires VIII et à leurs éthers méthyliques (8).



VIII

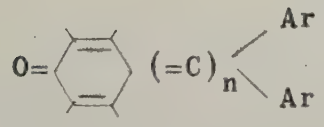


IX n = 1 ou 2
m = 1 ou 2

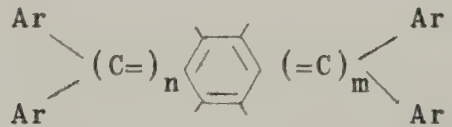
Ces derniers en milieu acide se transforment très facilement en méthoxyarènes IX, les phénols correspondants très instables n'ont pas pu être isolés.

La réduction des mono et diquinols des différents types précédents qui possèdent à l'extrémité de leur chaîne un groupement diarylméthylol prend un tour différent. Elle porte non plus sur le noyau central, mais sur la transformation du système acétylénique en cumulène.

Toute une nouvelle classe de cumulènes conjugués avec un noyau dihydroanthracénique a pu être ainsi synthétisée : soit les cumulènes quinones X soit les dicumulènes XI. (9) (10) (11) (12)



X



XI

n = 1,3 ou 5
m = 1,3 ou 5

---

(8) W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, Comptes Rendus, 1959, 248, 259

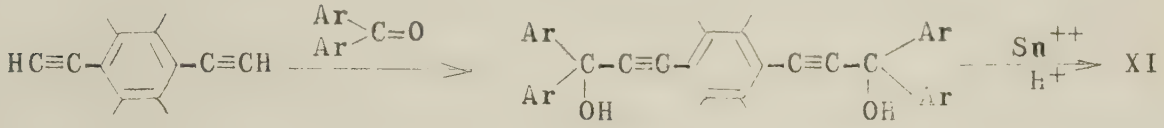
(9) W. RIED et G. DANKERT, Angew. Chem. 1957, 69, 614

(10) W. RIED et G. DANKERT, Angew. Chem. 1959, 92, 1223.

(11) N. GUICHARD-LOUDET, W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART Comptes Rendus, 1960, 250, 3666

(12) J.C. COGNACQ., Travail en cours.

Un de ces types de cumulènes XI ou n = m = 3 a pu être obtenu à partir des diéthynylarènes selon le schéma suivant :



Enfin plus récemment la détermination de la stéréochimie des diquinols dihydroanthracéniques III a pu être abordée (13) ; l'isomére cinétique étant le composé trans alors que l'isomère thermodynamique serait le composé cis. La stéréochimie de la réaction a également été abordée. (13).

---

(13) W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, Comptes rendus 1961, 253, 954.

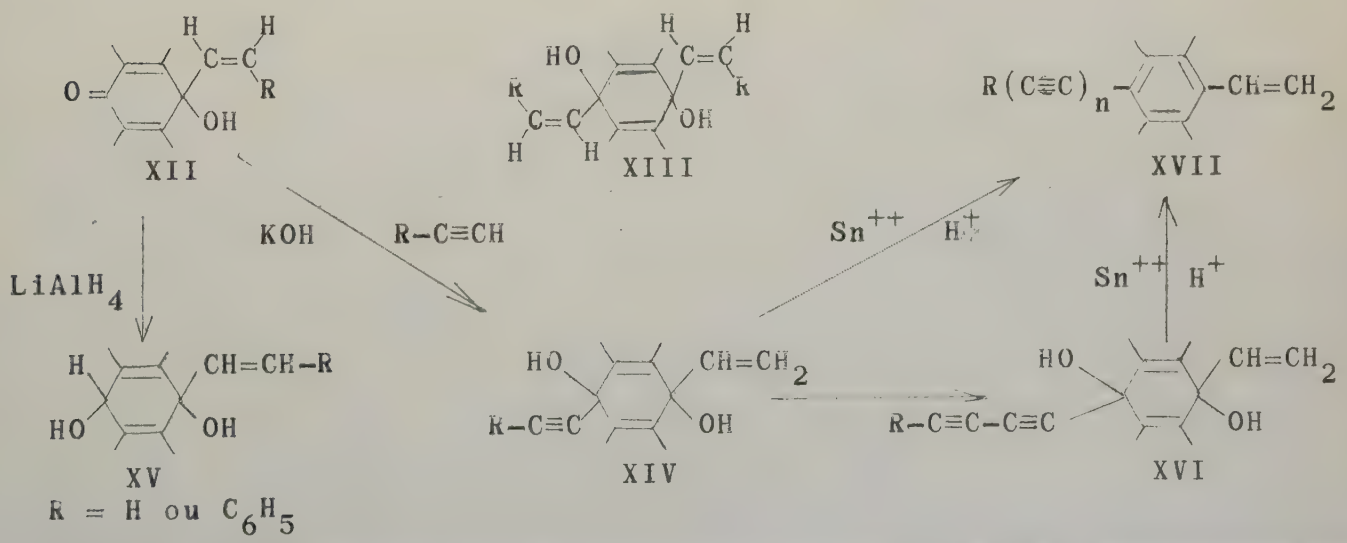
Il nous a paru intéressant de réprendre les traveaux prédécents en les développant dans plusieurs directions encore inexplorées. Nous nous sommes en particulier fixés pour objectif :

- la préparation des quinols α-éthyléniques par réduction et l'étude de leurs propriétés.
- l'obtention de quinols propargyliques, c'est à dire des homologues β-acétyléniques, dont très peu de représentants ont été signalés.
- de tenter d'élucider la stéréoisomérie des diquinols α-acétyléniques; α-éthyléniques et propargyliques dérivant de quinones courantes (para et ortho) pour compléter les résultats partiels déjà acquis.

*

* *

Dans une première partie de notre travail nous avons examiné la semihydrogénation catalytique des mono- et diquinols acétyléniques dihydroanthracéniques II et III en composés éthyléniques cis (en utilisant comme catalyseur le palladium déposé sur carbonate de calcium) et atteint de cette façon les éthyléniques XII et XIII, et examiné leurs principales propriétés (14).



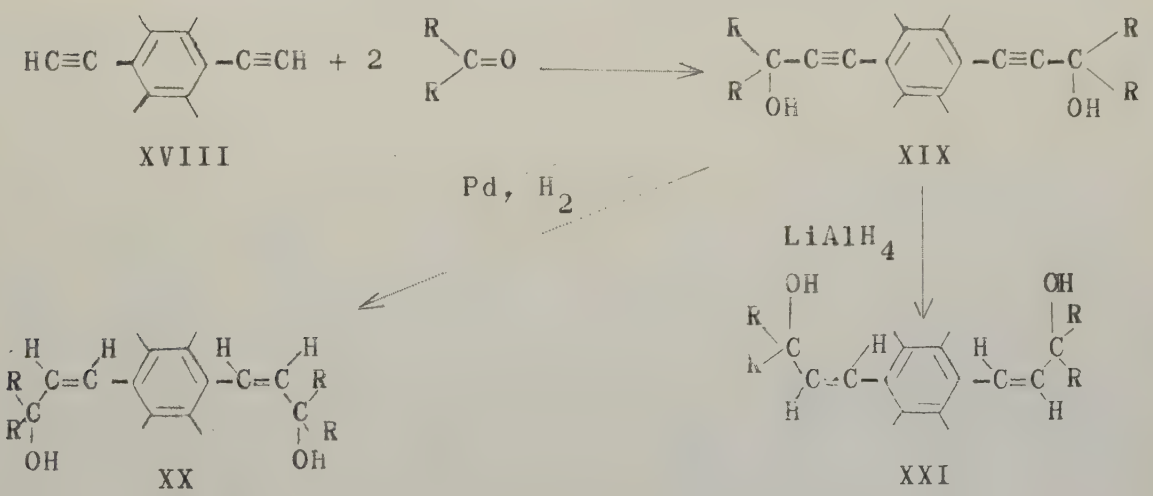
(14) R. SKOWRONSKI, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, Comptes rendus, 1959, 249, 552

Le monoquinol vinylique XII -R=H, possédant un groupement carbonyle peut être alcynylé pour obtenir des diquinols vinyl-acétyléniques XIV.

La réduction chimique du monoquinol XII -R=H par l'hydrure double de lithium et aluminium fournit le diquinol secondaire-tertiaire XV. Le diquinol XIV (R=H) par réaction de double décomposition avec les dérivés bromés acétyléniques donne le diquinol vinyl-diacétylénique XVI.

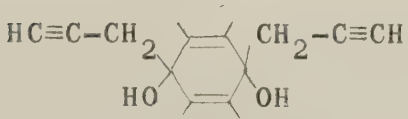
L'aromatisation des diquinols XIII, XIV, et XVI conduit à l'obtention des arènes correspondants XVII par exemple.

En condensant certains arénes diacétyléniques vrais XVIII avec des cétones variées, nous avons obtenu les glycols acétyléniques XIX qui hydrogénés catalytiquement (Pd, H_2) ou chimiquement ($LiAlH_4$) donnent les glycols éthyléniques cis XX et trans XXI par rapport à la double liaison.

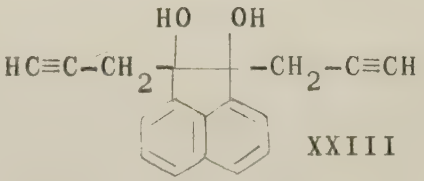


Dans la deuxième partie nous avons étudié la condensation des bromures de propargyl-aluminium et maghésium sur diverses ortho et para quinones et sur le benzile (15).

Nous avons constaté que les bromures de propargyl-aluminium et magnésium réagissent sur l'antrhaquinone et l'acénaphtènequinone pour former les diquinols XVII et XXIII.



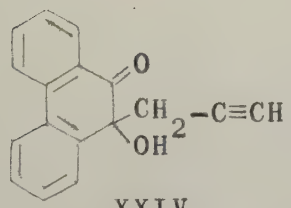
XXII



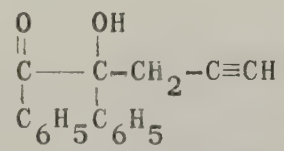
XXIII

Dans le cas du diquinol mésodihydroantrhacénique XXII nous avons pu isoler deux isomères cis et trans, dans le cas de l'acénaphtènediol XXIII nous n'avons obtenu que le seul isomère trans.

La phénanthrénequinone et le benzile condensés avec le bromure de propargyl-aluminium conduisent aux monoquinols XXIV et XXV.



XXIV

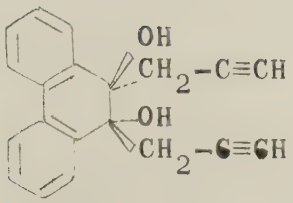


XXV

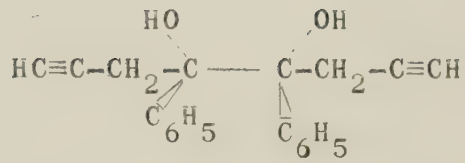
Par contre le bromure de propargyl -magnésium réagit sur la phéanthrénequinone pour former le diol XXVI trans et le monoquinol XXIV, et sur le benzile pour former le diol XXVII -méso et le cétol XXV.

---

(15) K. SKOWRONSKI et W. CHODKIEWICZ, Comptes rendus, 1960, 251,547.

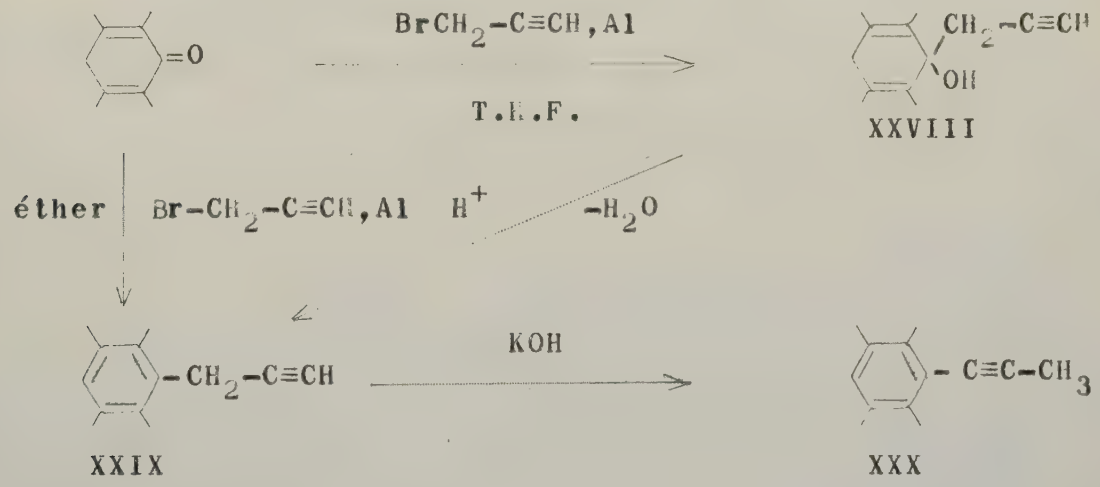


XXVI



XXVII

Nous avons également examiné le cas de l'anthrone dont la structure de type arénone s'apparente à celle des quinones. L'action du bromure de propargyl-aluminium suivant les conditions réactionnelles conduit soit à la propargyl-9 hydroxy-9 anthrone XXVIII soit au propargyl-9 anthracène XXIX. L'action des bases transforme ce dernier en une substance isomère : le propynyl-9 anthracène XXX.



XXIX XXVIII XXX

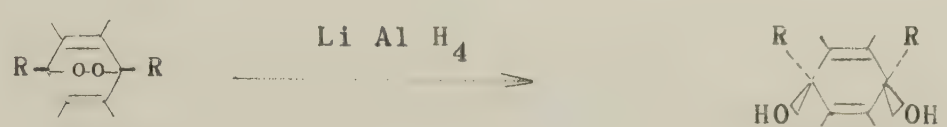
Nous avons pu étendre cette prototropie aux composés diacétyléniques correspondants XXXI et XXXII.

XXXI XXXII

Dans la troisième partie de ce travail nous n'avons pas manqué d'étudier la stéréoisomérie des diquinols non saturés, que nous avons obtenus.

Suivant la structure para ou ortho des quinones de départ il est nécessaire d'utiliser des méthodes différentes.

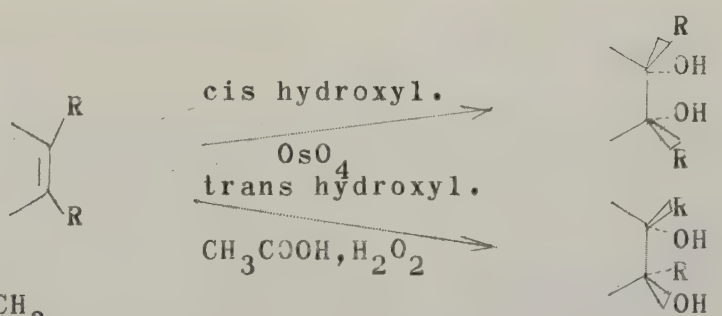
Pour les composés dihydroanthracéniques nous avons eu recours à la réduction des photooxydes d'arènes saturés XXXIII par l'hydrure double de lithium et d'aluminium. Cette ouverture fournit des diquinols cis (16) XXXIV



XXXIII XXXIV

De cette façon il suffit de comparer le diquinol de structure inconnue, après hydrogénation, avec le diquinol authentique cis obtenu par l'ouverture au photooxyde.

Pour les composés dérivant d'ortho-quinones nous avons utilisé l'hydroxylation des éthyléniques correspondants (à chaîne latérale saturée).



R = $CH_2CH_2CH_3$

Pour déterminer l'isomérie d'un ortho diquinol inconnu on procède encore par comparaison, après hydrogénation totale, avec les diquinols cis et trans obtenus par hydroxylation.

---

(16) Y. LEPAGE, Ann. Chim. 1959,(13), 4 , 1137.

Nous répartirons notre travail dans le plan suivant :

Introduction

Chapitre I

Préparation et propriétés des quinols α-éthyléniques

I - Choix des conditions d'hydrogénation
II - Réduction catalytique des monoquinols α-acétyléniques
III - Réduction catalytique des diquinols α-acétyléniques
IV - Réduction catalytique et chimique des bis (diaryl ou dialkyl)-1,1 propyne-2 ol-1 arènes
V - Etude des propriétés de la vinyl-10 hydroxy-10 anthrone

Chapitre II

Propargylation des quinones et de l'anthrone

I - Préparation des quinols β-acétyléniques
II - Propargylation de l'anthrone.

Chapitre III

Stéréoisomérie des diquinols par rapport au noyau central

I - Stéréoisomérie des diquinols mésodihydroanthracéniques
II - Stéréoisomérie des diquinols dérivant d'ortho-quinones
III - Corrélation à partir des diquinols acétyléniques vrais

Conclusion

Partie Expérimentale

Bibliographie

C H A P I T R E I

PREPARATION ET PROPRIETES DES QUINOLS α-ETHYLENIQUES

Une série d'études effectuées au laboratoire depuis plusieurs années a montré qu'il est facile d'accéder aux mono et diquinols α-acétyléniques (4) (5) (6) (8).

Nous avons mis à profit les matières premières qui se trouvaient ainsi à notre disposition pour étudier leur semi-réduction en quinols α-éthyléniques correspondants , peu de composés de cette classe ayant été décrits. (2)

Nous avons fait ce travail dans l'intention de comparer les propriétés chimiques et spectrographiques des deux groupes précédents de composés non saturés, et d'examiner les changements apportés en substituant dans leur molécule une double liaison à une triple.

Nous avons généralement procédé par hydrogénation catalytique qui conduit en principe à l'obtention d'isomères cis. Nous n'avons pas manqué d'essayer de confirmer cette configuration en nous appuyant sur l'étude de leurs spectres et dans une série particulière en les comparant aux isomères trans préparés par réduction chimique.

I - Choix des conditions d'hydrogénation.

Les travaux, maintenant classiques, de Lindlar (17) ont montré que les catalyseurs aux palladium empoisonnés par du plomb sont spécifiques pour la semi-hydrogénation des acétyléniques. Une étude

---

(17) H. LINDLAR, Helv. Chem. Acta, 1952, 35, 446

plus récente de Foduka et Kusama (18) a précisé que dans le cas du butyne-2 diol-1,4 une addition de quinoléine est suffisante et qu'une désactivation au plomb ne parait pas nécessaire. Un travail récemment effectué au laboratoire confirme ce point de vue (19).

Il a été montré à de nombreuses reprises que les métaux réduits sont susceptibles d'isomériser les éthyléniques cis en éthyléniques trans (20).

Dans une étude récente et systématique, relative à la semi-hydrogénation de l'undécyne-4 en undécène-4 en présence de divers catalyseurs au palladium, une équipe de chimistes anglais (21) a étudié quantitativement ce phénomène.

$$CH_3-(CH_2)_2-C\equiv C-(CH_2)_5-CH_3 \xrightarrow[H_2]{Pd} CH_3-(CH_2)_2-CH=CH(CH_2)_5-CH_3$$

cis et trans

Le tableau ci-après résume leurs observations.

catal. utilisé *	4,8% Pd/$CaCo_3$ **	10 % Pd/$CaCo_3$	10 % Pd/$BaSo_4$	10% Pd/C	10% Pd/C	10% Pd/C	10% Pd/C	10% Pd/C
solvant utilisé	éther ou acétate d'éthyle				cyclohexane		triéthyl-amine	acide acét.
% catal. ***	8,9	10,1	11,2	9,8	10,0	10,0	11,5	10,5
% isomère trans	4	63	40	32	68	31	17	49

* Les temps de réactions ne sont pas indiqués.

** Empoisonnement au plomb

*** 100 x poids de catalyseur/ poids d'acétylénique .

---

(18) T. FOKUDA et T. KUSAMA, Bull. Soc. Chim. Japon, 1958, 31, 339.

(19) M. DEVAUD, Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, 1960.

(20) P. CADIOT et W. CHODKIEWICZ, Bull. Soc. Chim., 1951, 18, 457.

(21) N.A. DOBSON, G. EGLINTON, M. KRISHNANMURTI, R.A. RAPHAEL et R.G. WILLIS, Tetrahedron, 1961, 16, 16.

Les chiffres qui précédent montrent nettement l'influence sur la production en isomère trans :
- d'une élévation de la teneur en palladium du catalyseur
- de l'acidité du solvant.

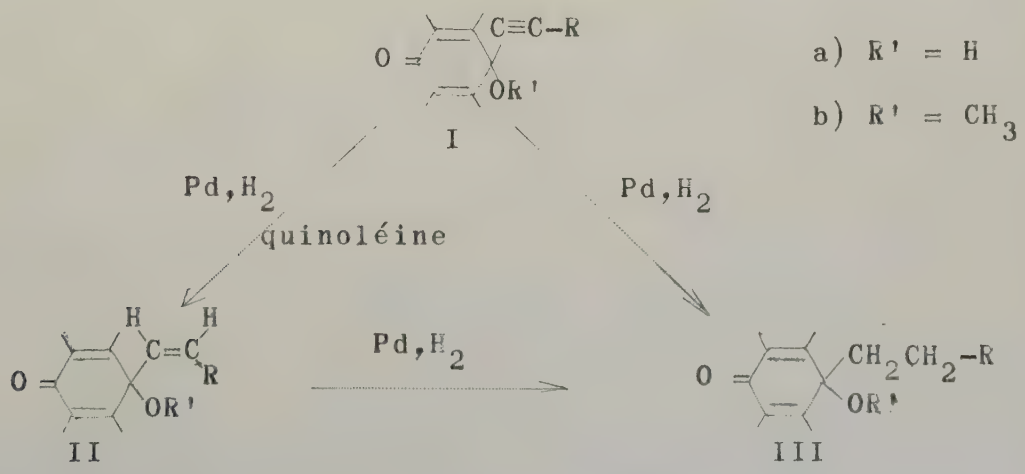
Nous avons toujours utilisé les conditions suivantes, qui ne sont susceptibles que de conduire à des traces d'éthyléniques trans :

catalyseur à 0,5% de palladium déposé sur carbonate de calcium (50 à 100 g. par mole d'acétylénique) empoisonné par la quinoléine (35 cm3 par mole d'acétylénique) et tétrahydrofuranne anhydre comme solvant.

Nous avons opéré sur des quantités variant de 0,001 à 0,1 mole d'acétylénique, à la température et à la pression normales; les durées d'hydrogénation sont de l'ordre de 5 à 60 minutes suivant le cas.

II - Réduction catalytique des monoquinols α-acétyléniques (14)

Dans les conditions précédentes nous avons semi-hydrogéné deux alcynyl-9 hydroxy-9 anthrones I a et leurs éthers méthyliques I b en monoquinols II a ou b.



Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau I ci-dessous :

TABLEAU I

R	R'	monoquinols cis acétyléniques I		monoquinols cis éthyléniques II		monoquinols cis saturés III	
		F°		F°	Rdt %	F°	Rdt %
-H	-H	235		145	78,5	108	97
$-C_6H_5$	-H	201		156	97,5	162	92,5
-H	$-CH_3$	103		86	90,5	62	77,5
$-C_6H_5$	$-CH_3$	162		108	83	128	76

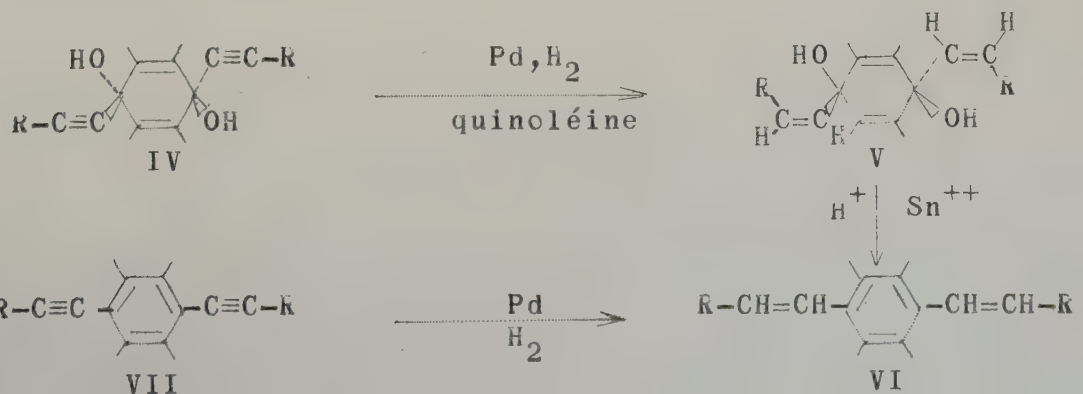
Les monoquinols éthyléniques et saturés se présentent sous forme de solides incolores, fondant nettement sans décomposition.

Les composés acétyléniques I présentent des points de fusion supérieurs à ceux des composés éthyléniques correspondants.

III - Réduction catalytique des diquinols α-acétyléniques.

Tous les diquinols acétyléniques étudiés dans ce paragraphe ont été reconnus avoir une structure trans par rapport au noyau dihydroaromatique (2) (13) à l'exception du dérivé de la p.benzoquinone pour lequel cette structure a été seulement supposée. (3)

Naturellement cette configuration est conservée lors de la semi-hydrogénation.



L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le tableau II :

TABLEAU II

		diquinols trans acétyléniques IV	diquinols trans éthyléniques cis V	
quinone de départ	R	F°	F°	Rdt %
p.benzoquinone	-H	196	103	85
anthraquinone	-H	206	212	93
" "	$-C_6H_5$	160	189	82
" "	$-CH_2-C-(OH)(C_6H_5)_2$*	256	168	98
phénanthrènequinone	-H	202	85	76

* Produit obtenu par condensation du diphényl-1,1 butyne-3 ol-1 sur l'anthraquinone au moyen de l'amidure de sodium dans la N-méthylpyrrolidone .

Les diquinols éthyléniques cis obtenus sont des solides incolores, présentant des points de fusion nets, généralement inférieurs à ceux des produits acétyléniques de départ.

Les spectres infrarouges des mono et diquinols précédents sont dépourvus de la raie acétylénique vers 2.100-2.200 cm^{-1}.

Ils présentent :

- pour les monoquinols II a et III a, leurs ethers II b et III b et les diquinols V une bande C=O intense vers 1640-1670 cm^{-1}
- pour les monoquinols IIa, IIIa et les diquinols V une bande OH intense dans la région 3.350-3.550 cm^{-1} suivant leur degré d'association. Il est difficile de repérer avec certitude les bandes éthyléniques des composés II a, II b et V ; cependant deux pics vers 920 et 1.000 cm^{-1} paraissent correspondre à une structure vinylique (composés dans lesquels R=H.)

L'aromatisation des diquinols V, de structure dihydro-anthracénique, nous a permi d'atteindre les arènes diéthyléniques VI. Cette réduction est effectuée vers 20-30° par les sels stanneux en milieu acide.

R		Arènes dihydroanthracéniques VI	
		F°	Rdt %
H		141	93
C_6H_5	trans	196	80
	cis *	202	90

* Semihydrogénation du bis-phényléthyl-9,10 anthracène R = C_6H_5 (Pd/CO_3Ca, quinoléine).

Les deux bis-styrylanthracènes précédents ont déjà été obtenus par Rio (2), l'isomère F° = 194-195 par réduction du bis dibromostyrylanthracène au moyen du couple zinc-cuivre, l'autre F° = 202 par hydrogénation de l'acétylénique correspondant à l'aide du nickel de Raney. Ces deux isomères présentent une nette dépression de point de fusion de mélange.

D'après les méthodes de préparation il nous parait raisonnable d'affecter aux isomères F°=196 une structure trans, et F° =202 une structure cis. Ce point de vue semble confirmé par la présence dans le spectre infra-rouge du composé F°= 196, d'une bande nette vers 965 cm^{-1}, généralement dornée comme caractéristique des éthyléniques trans ; cette bande est absente dans le cas du produit F° = 202.

Nous avons été surpris par la facilité de cette isomérisation cis ⟶ trans en milieu acide.

IV - Réduction catalytique et chimique des bis (diaryl ou dialkyl) -1,1 propyne-2 ol-1 yl3arènes.

Les diéthynylarènes anthracèniques et benzéniques VIII, obtenus par aromatisation des diquinols correspondants (4) présentent les réactions habituelles des composés acétyléniques vrais.

Ils se condensent en particulier avec des cétones variées pour donner les glycols IX (4.)

Ces réactions s'effectuent en présence de potasse sèche ou d'amidure de sodium, comme agent de condensation, dans le tétrahydrofuranne ou la N.méthylpyrrolidone, suivant le cas.

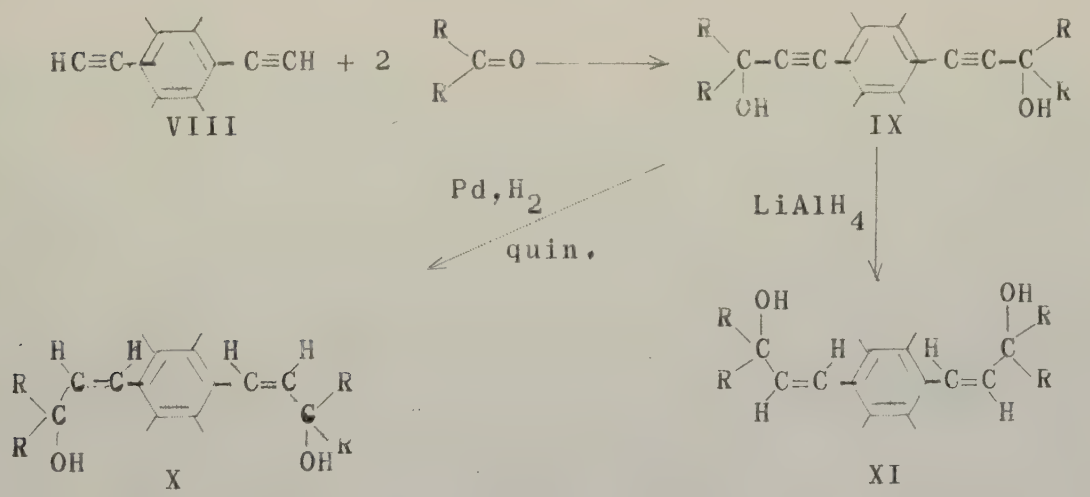
Les rendements sont de l'ordre de 90 à 98%.

Certains de ces composés IX ont déjà été préparés en vue de l'obtention de dicumulènes méso-dihydroanthracéniques (11)

Nous avons procédé à la semi-réduction de divers composés du type IX. Afin d'établir avec sécurité la configuration des doubles liaisons des éthyléniques X ou XI nous avons comparé les produits obtenus.

- par semi-hydrogénation catalytique (Pd/CO_3Ca, quinoléine) qui conduit aux isomères cis X
- par semi-réduction au moyen du tétrahydrure-aluminate de lithium selon (22) (19), qui mène aux isomères trans XI.

Nous avons dans les deux cas effectivement isolé des produits différents (Tableau III)



(22) E.B. BATES, E.R.H. JONES et Mc. WHITING, J. Chem. Soc. 1954,1854

TABLEAU III

arènes de départ	cétones de départ	acétyléniques IX		éthyléniques cis X		éthyléniques trans XI	
		Rdt %	F°	Rdt%	F°	Rdt %	F°
p.diéthynylbenzène	acétone	97	163	85	72	-	-
	benzophénone	98	220	81	226	-	-
	p.p' diméthoxy--benzophénone	98	176	98	146	80	126
méso-diéthynyl--anthracène	acétone	96	217	98	186	80	106
	benzophénone	98	256	88	305	88	244
	p.p' diméthoxy--benzophénone	90	178	94	252	- -	-
	fluorénone	92	320	90	296	85	164

Spectres des diols insaturés IX, X et XI.

Nous n'avons pas manqué d'examiner les spectres ultra-violets et infrarouges des diols IX, X et XI dans l'intention d'en tirer argument pour étayer les structures que nous leur avons attribuées.

Spectres ultra-violets.

Le tableau IV groupe les résultats obtenus. Naturellement les spectres des dérivés anthracéniques et benzéniques sont très différents ; une étude comparative ne peut être valablement faite qu'à l'intérieur de chacun de ces groupes.

Le fait le plus frappant est l'important effet hypsochrome accompagné d'une grande diminution du coefficient d'extinction moléculaire ε, que l'on observe en passant des composés acétyléniques IX aux éthyléniques cis X ou trans XI.

Cette grosse différence résulte de la plus grande conjugaison qui intervient dans les molécules acétyléniques IX. En effet dans ces dernières la triple liaison se trouve obligatoirement dans le plan du noyau central , fig. 1 ; par contre à cause de l'encombrement stérique la chaine latérale des éthyléniques X et XI doit

TABLEAU IV

Arènes de départ	Cétones de départ	acétyléniques IX		éthyléniques -cis X		éthyléniques -trans XI	
		λ A°	$\varepsilon 10^{-3}$	λ A°	$\varepsilon 10^{-3}$	λ A°	$\varepsilon 10^{-3}$
p.diéthynyl -benzène	acétone	2700 2820 2936	26,1 28,6 2,4	2595	8,6	-	-
	benzophénone	2740 2875	41,0 44,3	2180 2830	14,8 10,4	-	-
	p.p' diméthoxy -benzophénone	2778 2908	52,2 54,4	2760 2840	24,9 22,9	2755	20,9
	acétone	2710 3850 4080 4330	137,9 16,8 29,6 36,4	2640 3600 3790 4000	88,2 14,1 16,7 16,1	2585 3580 3770 3950	33,6 2,0 2,7 2,4
méso diéthynyl -anthracène	benzophénone	2715 3700 3890 4100 4370	101,2 68,3 13,6 28,5 36,6	2645 3470 3640 3830 4050	73,5 4,0 7,5 11,9 11,2	2610 3630 3820 4010	49,8 4,0 6,5 6,3
	p.p'-diméthoxy -benzophénone	2720 3700 3900 4120 4370	117,1 6,2 14,2 28,9 31,4	2670 3640 3850 4050	75,7 8,2 12,9 14,5	-	-
	fluorénone	2710 3920 4150 4400	119,5 20,5 33,9 41,6	2655 3910 4020 4100 4350	69,8 9,3 10,6 12,7 10,2	2615 3640 3820 4030	82,0 5,8 8,6 8,4

Spectrophotomètre enregistreur L.E.R.E.S. Solutions chloroformiques.

Conformation d'arènes diacétyléniques et diéthyléniques

Représentation au moyen des modèles Dreiding

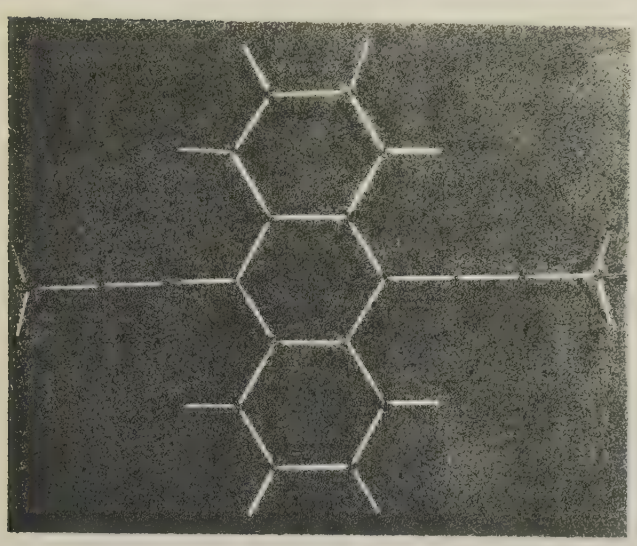


Fig. I Dialcynyl-9,10 anthracène
Vue de dessus

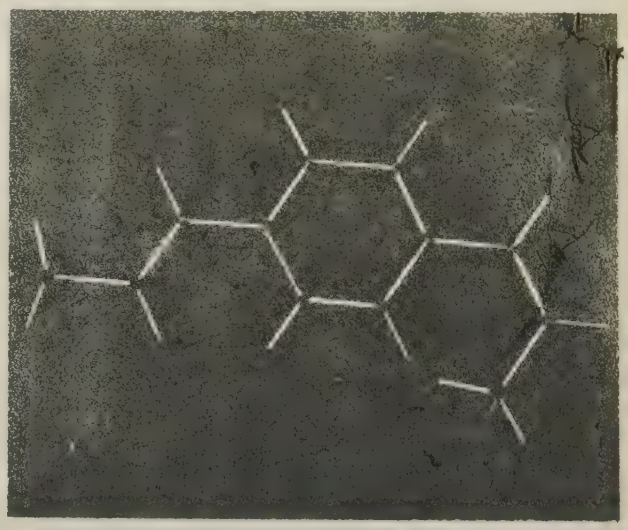
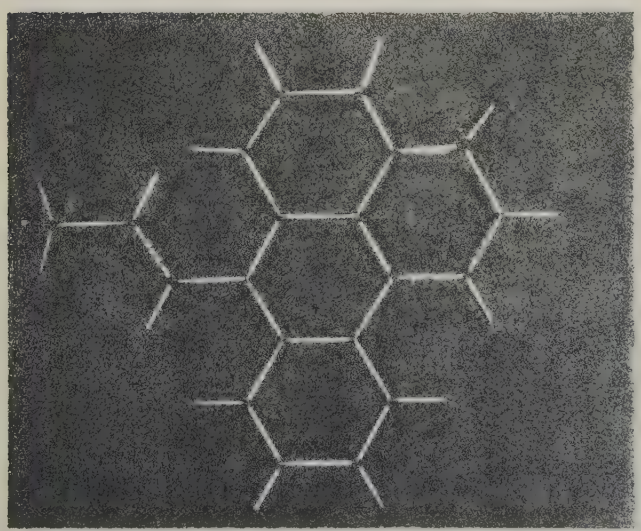


Fig. III Dialcenyl-1,4 benzène :
A gauche configuration trans, à droite confiration cis.
Chaines latérales dans le plan du noyau. Vue de dessus.



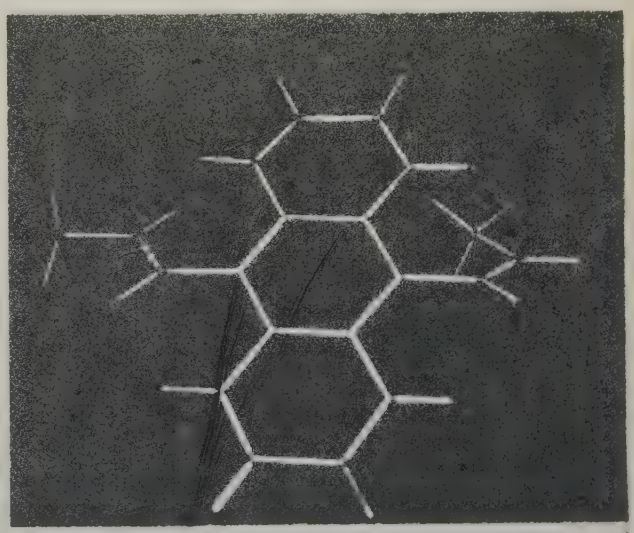


Fig. II Dialcenyl-9,10 anthracène : A gauche configuration trans, à droite configuration cis.

a) Chaines latérales dans le plan du ncyau. Vue de dessus.

b) Chaines latérales perpendiculaires au noyau.
Vue perspective.

se trouver en moyenne perpendiculaire au plan de ce noyau, fig 2 a et b, fig. 3.

D'autre part les éthyléniques cis absorbent à une longueur d'onde légérement plus élevée que les trans, avec un ε nettement plus grand.

Dans le cas des composés substitués par des radicaux aromatiques (R = Ar) il est possible de rechercher la raison de cet effet dans une interaction de non liaison entre le noyau central (anthracénique ou benzénique) et les noyaux aryles de la chaine latérale, leurs orbitales pouvant se recouvrir partiellement. L'utilisation des modèles moléculaires montre qu'une telle interaction est possible. Malheureusement cette tentative d'interprétation ne parait pas pouvoir être retenue dans le cas de substiants aliphatiques ($R = CH_3$).

La figure 4 donne l'allure de quelques uns des spectres ultra-violets étudiés.

Spectres infrarouges

Tous les composés étudiés IV, X et XI présentent des bandes OH intenses, le plus souvent dédoublées, dans la région de 3.350-3.600 cm^{-1}. Les bandes qui se situent vers 3.600 cm^{-1} sont attribuables aux OH libres, alors que celles qui se trouvent vers 3.400 cm^{-1} doivent correspondre à des OH associés. Les intensités relatives de ces deux bandes peuvent être interprétées en fonction de la nature et de l'encombrement des radicaux R. Nous pensons développer cette étude ultérieurement.

Les acétyléniques IX présentent tous vers 2.200 cm^{-1} une bande C≡C faible.

Tous les éthyléniques X cis montrent une bande assez forte vers 725 cm^{-1} que nous supposons correspondre à la double liaison cis.

Les éthyléniques trans sont réputés pour présenter des pics nets dans la région 965-980 cm^{-1}. Dans les spectres des composés XI trans nous n'avons relevé à cet endroit que des bandes trop faibles pour pouvoir les interpréter. La figure 5 groupe quelques exemples de spectres infra-rouges.

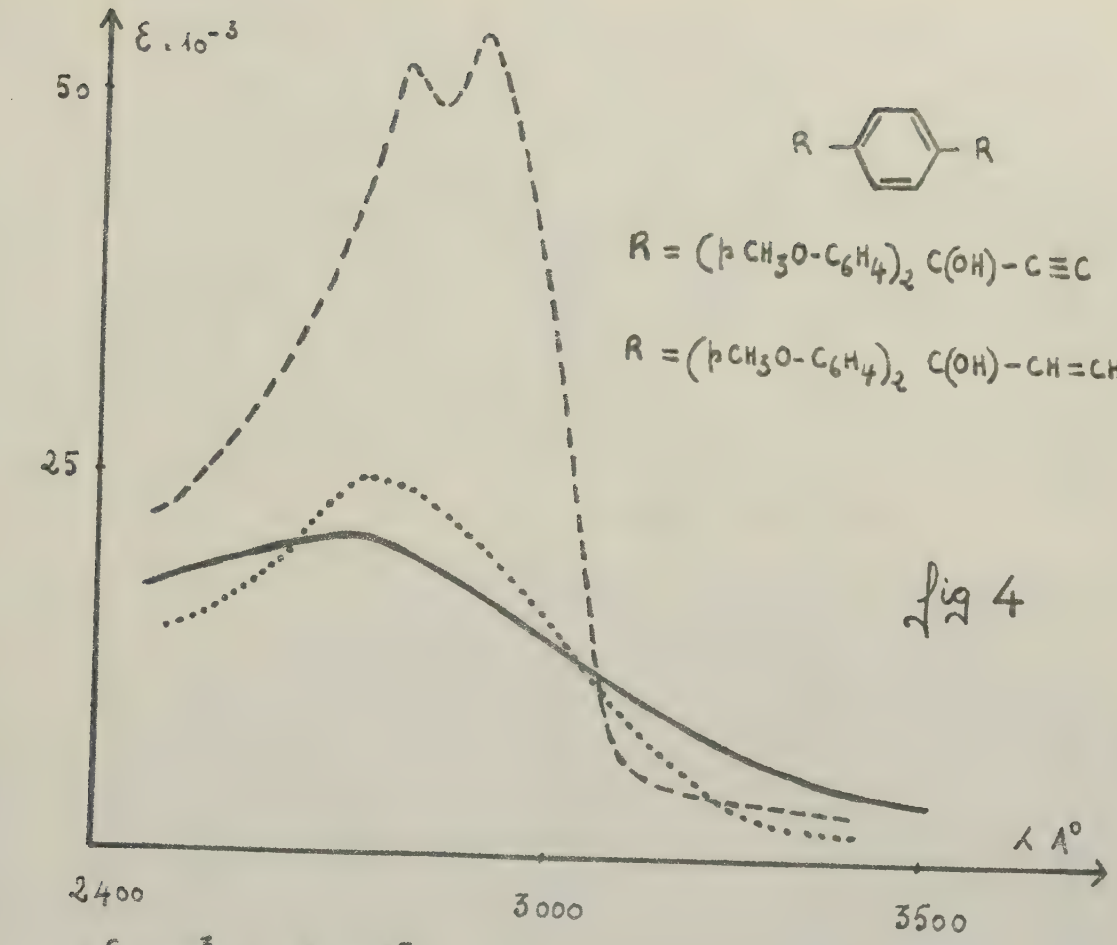
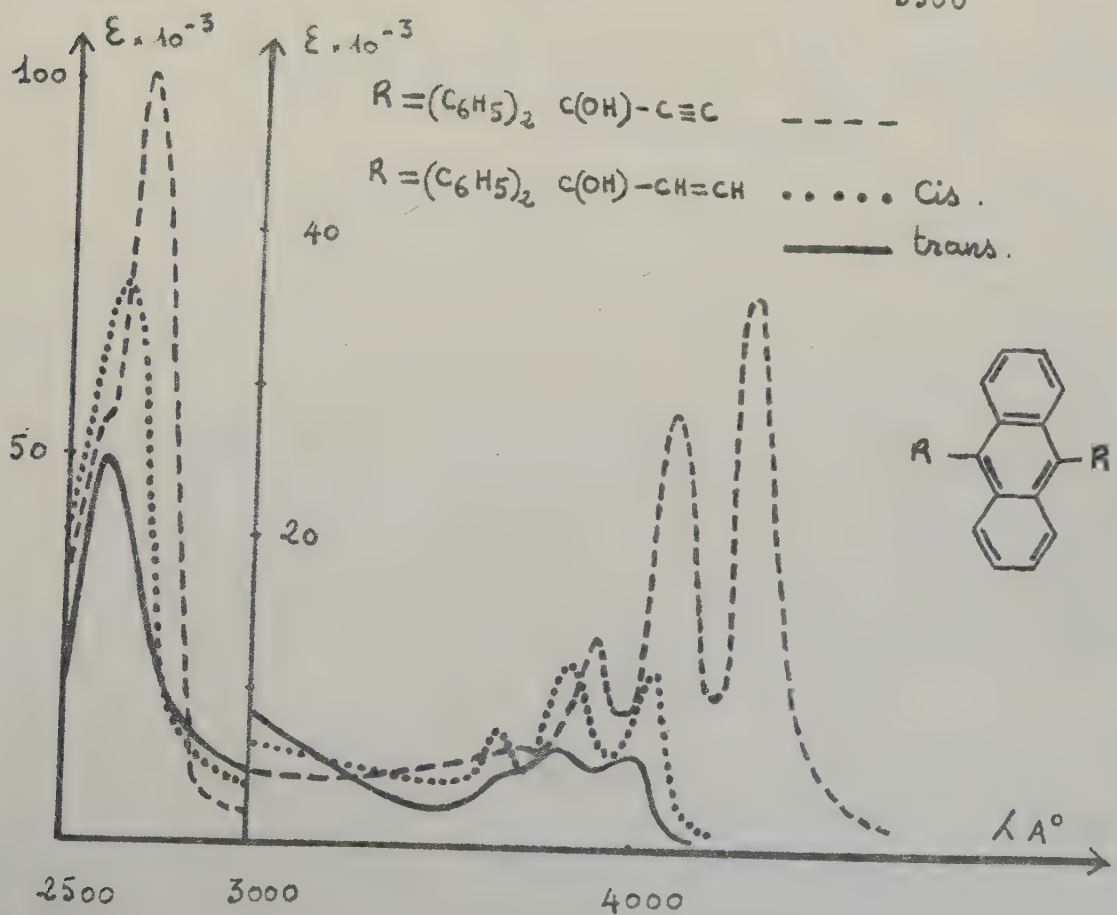
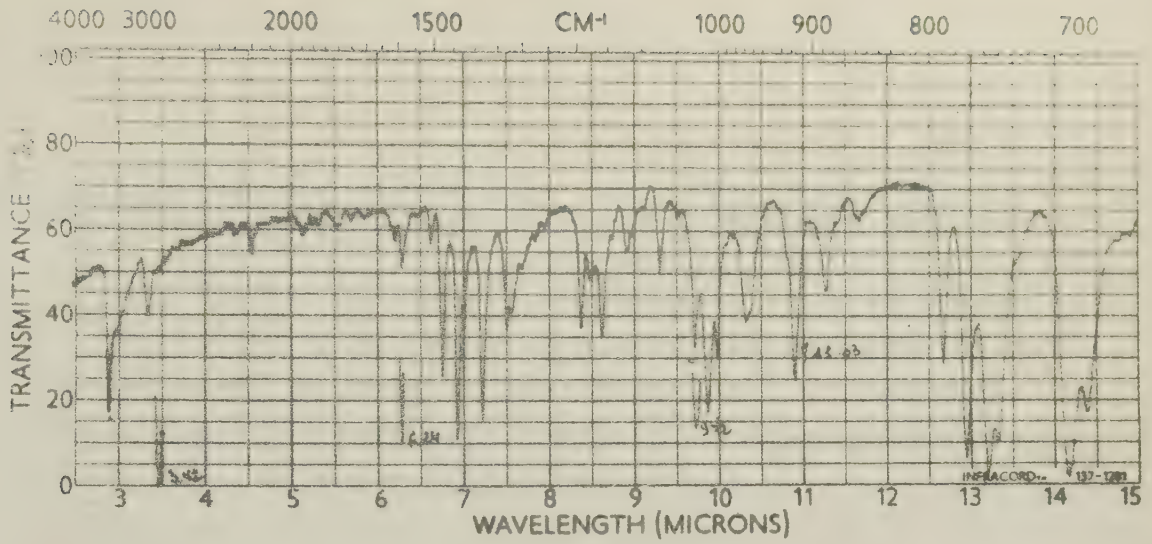

ε . 10⁻³
50
25
R — R
R = (p CH3O-C6H4)2 C(OH)-C≡C ---
R = (p CH3O-C6H4)2 C(OH)-CH=CH .... Cis
—— trans
λ A°
2400
3000
3500

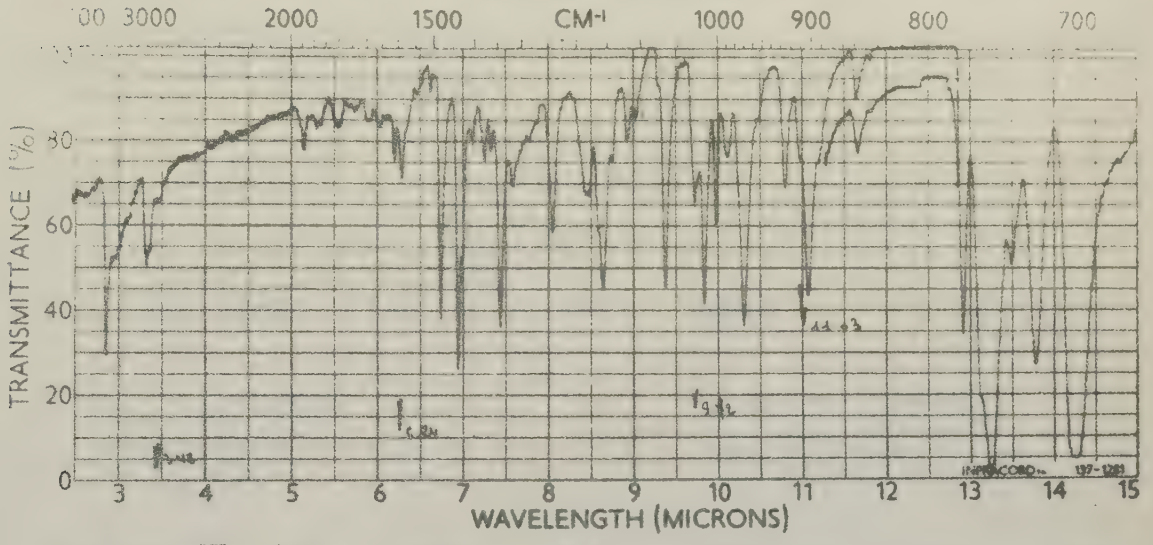
fig 4


ε . 10⁻³
100
50
ε . 10⁻³
40
20
R = (C6H5)2 C(OH)-C≡C ----
R = (C6H5)2 C(OH)-CH=CH ..... Cis .
—— trans .
R — R
λ A°
2500
3000
4000

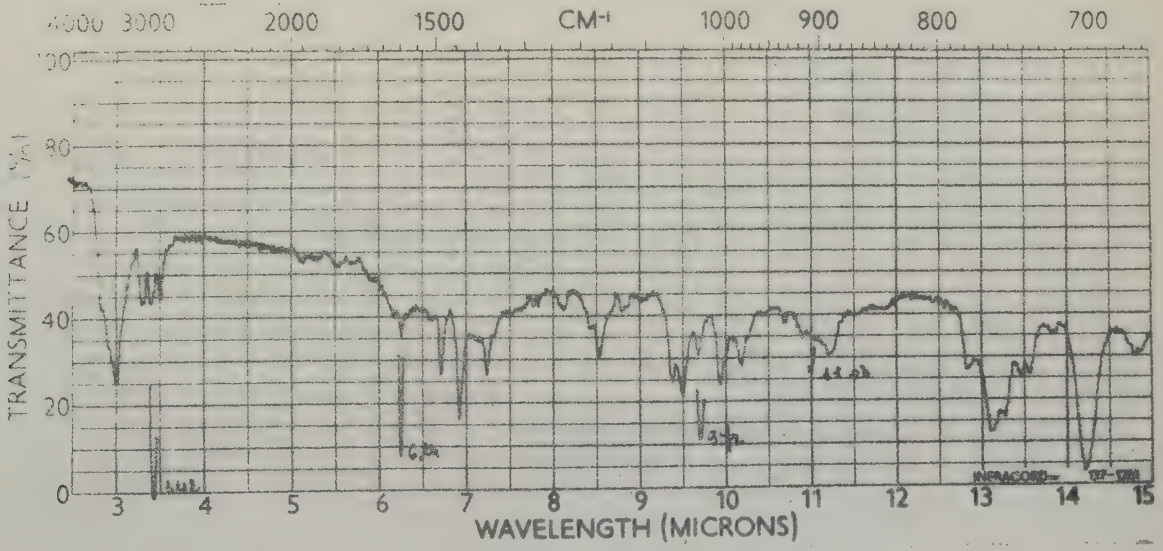
a

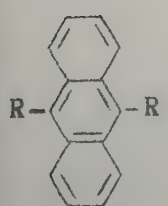


b



c





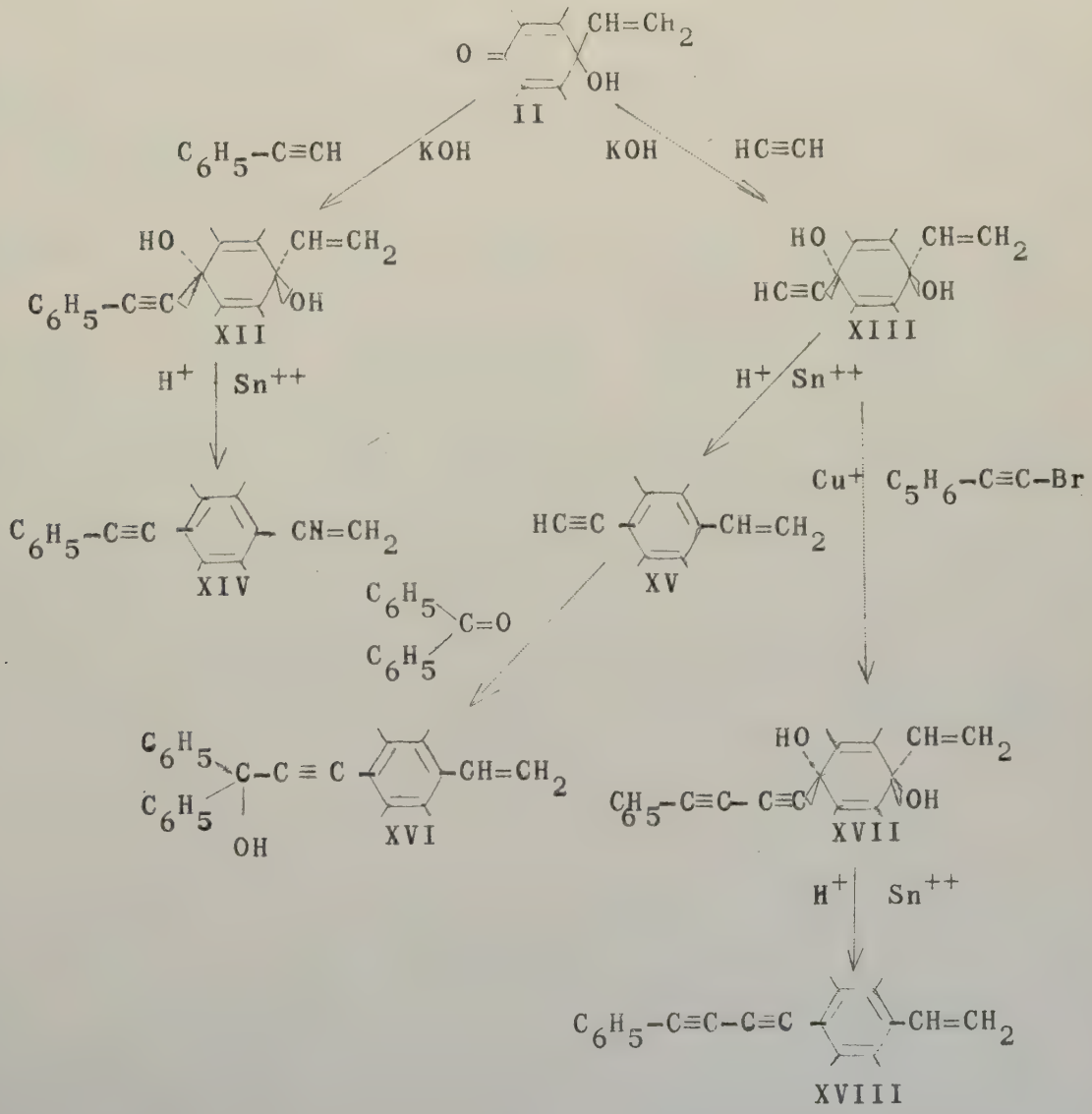
a) R=$(C_6H_5)_2C(OH)-C\equiv C-$

b) cis
c) trans R=$(C_6H_5)_2C(OH)-CH=CH-$

V - Etude des propriétés de la vinyl-10 hydroxy-10 anthrone

Nous avons montré dans le début de ce chapitre qu'il était facile d'obtenir la vinyl-10 hydroxy-10 anthrone II par semi-hydrogénation. Il nous a paru intéressant d'examiner son comportement dans le dessein de comparer les propriétés de ses dérivés avec ceux du monoquinol acétylénique correspondant obtenus lors d'un travail précédent. (5) (6) (8).

Les schémas ci-dessous illustrent la suite des transformations que nous avons étudiées :



Le groupement carbonyle de la vinyl-10 hydroxy-10 anthrone. Il se prête aisément à l'alcynylation pour fournir les diquinols trans attendus; nous avons examiné la condensation avec le phénylacétylène et l'acétylène. Cette réaction s'effectue dans la N.méthylpyrrolidone en présence de potasse sèche vers 5°; elle est complète en une à deux heures.

Le diquinol acétylènique vrai XIII par réaction de Chodkiewicz (6) donne, avec le bromophenylacétylène, le diacétylènique XVII correspondant.

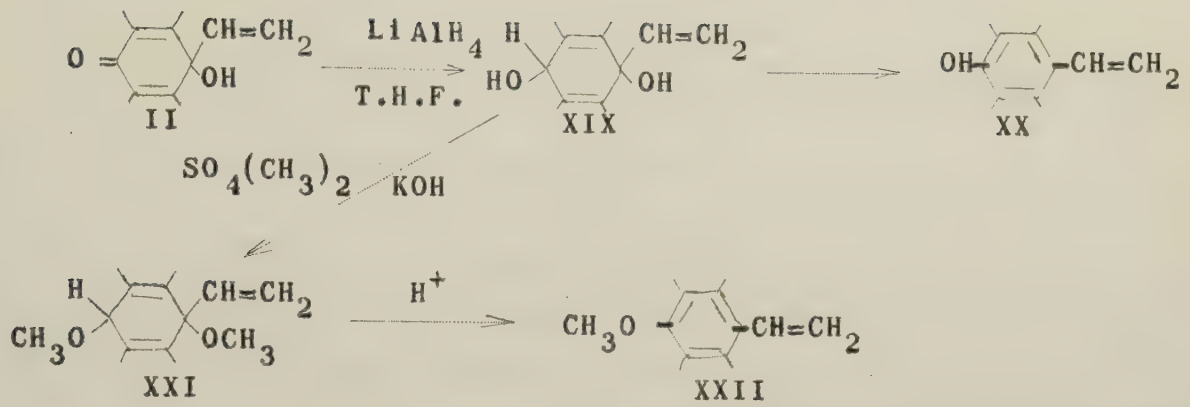
	Rdt %	F°
Diquinol XII	83	143
" XIII	62	156
" XVII	81	171

L'aromatisation des trois diquinols précédents par les sels stanneux en milieu acide mène aux arènes correspondants avec d'excellents rendements.

	Rdt %	F°	λ max Å ($\varepsilon 10^{-3}$)				
Arènes XIV	98	109	2700 (107.63)	3040 (22.02)	4100 (22.94)	4320 (22.25)	
" XV	91	108	2605 (20.01)	3790 (2.07)	3980 (2.40)	4070 (1.77)	
" XVIII	91	151	2715 (119.17)	3150 (10.85)	3250 (12.66)	3970 (15.08)	4160 (25.33)

L'arène acétylènique vrai XV se condense facilement avec la benzophénone pour former l'alcool XVI.

	Rdt %	F°	λ max Å ($\varepsilon 10^{-3}$)				
Alcool XVI	97	70	2590 (64.60)	2680 (88.62)	3770 (7.45)	3960 (12.58)	4180 (12.09)



La réduction de la vinyl-10 hydroxy-10 anthrone II, par le tétrahydruroaluminate de lithium en solution tétrahydrofuranique vers -30°, constitue un moyen facile d'accès au diquinol secondaire-tertiaire XIX. Ce dernier est susceptible d'être transformé en éther diméthylique XXI par le sulfate de méthyle en présence de potasse pulvérisée.

L'action des acides forts sur le diquinol XIX ou sur son éther XXI provoque une aromatisation du noyau central. S'il est facile d'obtenir le méthoxyarène XXII, le phénol correspondant XX très instable n'a pu être isolé.

	Rdt %	F°	λ max A° ($\varepsilon 10^{-3}$)				
diquinol XIX	55	128	2715 (87.50)	2980 (7.42)	3240 (9.10)	4170 (19.32)	4400 (20.02)
diéther XXI	80	138	2625 (111.57)	3640 (5.57)	3810 (8.88)	4020 (7.23)	
méthoxyarène XXII	90	192	2600 (25.89)	3570 (4.35)	3700 (4.21)	3850 (3.51)	4020 (2.6?)

CHAPITRE II

PROPARGYLATION DES QUINONES ET DE L'ANTHRONE

I - Préparation des quinones α-acétyléniques

Si la chimie des quinols α-acétyléniques a déjà été bien étudiée (3) (4) (5) (6) (7) (8), peu de résultats ont été décrits pour leurs homologues β-acétyléniques. L. Miginiac-Groizeleau a réalisé l'action du bromure de propargyl-aluminium sur l'anthraquinone (23). Au laboratoire nous avons examiné l'action des bromures de propargyl-aluminium et magnésium (24) (25) sur diverses quinones et sur le benzile (15) et déterminée la stéréoisomérie des diquinols obtenus (13).

Dans le présent chapitre nous avons repris l'ensemble de cette question en examinant la condensation des dérivés métalliques (Al, Mg, Zn) du bromure de propargyle sur : la phénanthrènequinone, le benzile, l'acénaphtènequinone et l'anthraquinone. Nous avons étendu notre champ d'investigation à la propargylation de l'anthrone et à l'étude des produits qui en résultent.

Nous avons généralement utilisé la technique de condensation suivante :

On dissout la quinone dans le tétrahydrofuranne anhydre (0,5 l par mole). On refroidit vers -30° puis on ajoute goutte à goutte, sous agitation le dérivé métallique du bromure de propargyle dans l'éther (solution 2 M). Il se produit un notable effet thermique, qu'on compense au moyen d'un bain réfrigérant.

---

(23) L. MIGINIAC-GROIZELEAU, Ann. Chim. 1961, 6, 1071.
(24) Ch. PREVOST et GAUDEMAR, Comptes rendus, 1954, 239, 282.
(25) M. GAUDEMAR, Ann. Chim. 1956, 3, 161.

Les dérivés aluminique et magnésien du bromure de propargyl ont été préparés selon le mode opératoire décrit par M. Gaucemar (25).

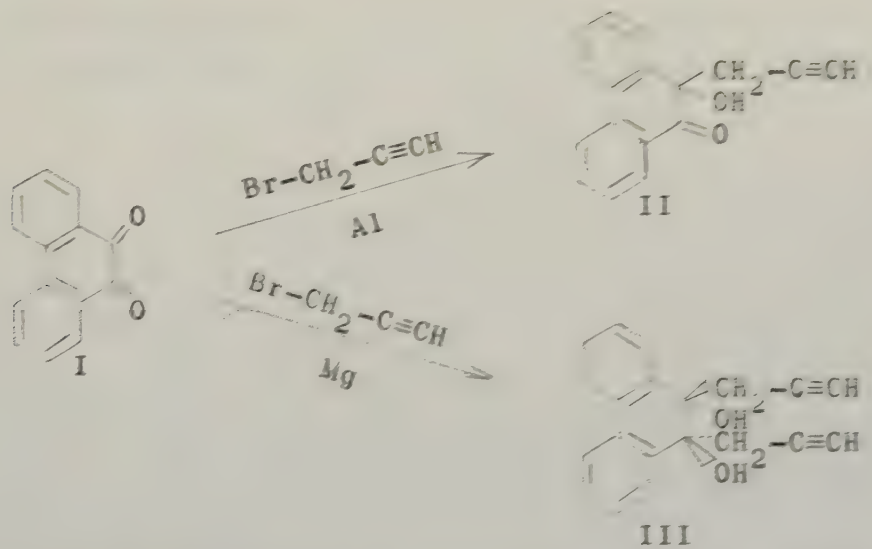
On prolonge l'agitation jusqu'à cessation de l'effet thermique (15 à 30 mn en général). On laisse parfois la température remonter vers 10 à 20° suivant les cas.

On hydrolyse enfin par un mélange eau-glace-ammoniaque et on extrait les produits fournis par les méthodes habituelles.

A notre surprise le comportement des diverses quinones étudiées s'est révélé très différent et dépend beaucoup de l'organométallique utilisé.

Dans ces conditions un exposé général se révèle difficile ; nous examinerons donc séparément le cas de chaque quinone.

Cas de la phénantrhènequinone.



L'action du bromure de propargyl-aluminium conduit exclusivement à l'obtention du monoquinol II (Rdt % : 86, F°:95)

Les chiffres ci-après montrent que le rendement maximum est atteint avec un équivalent de dérivé métallique. Une augmentation de la proportion relative de ce dernier, ainsi qu'une élévation de température, paraissent sans influence.

Les dérivés aluminique et magnésien du bromure de propargyl ont été préparés selon le mode opératoire décrit par M. Gaudemar (25).

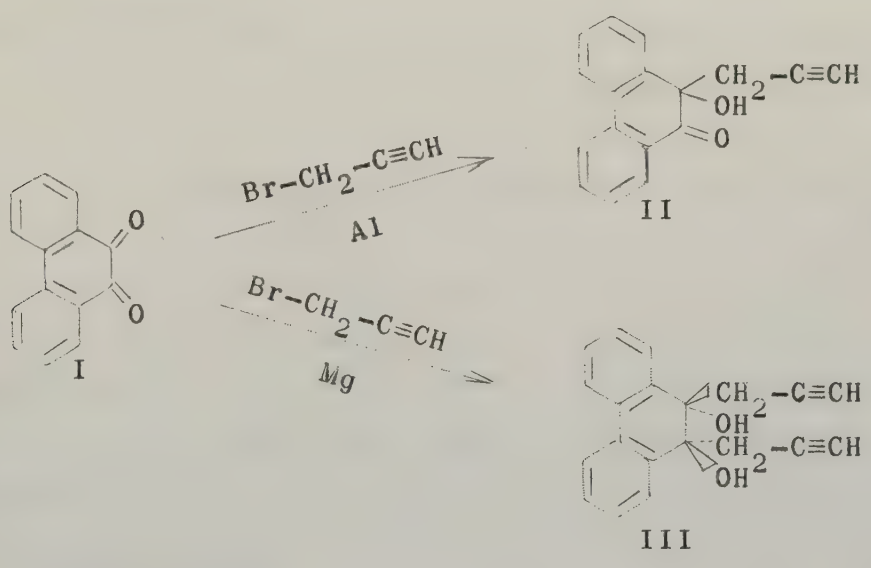
On prolonge l'agitation jusqu'à cessationde l'effet thermique (15 à 30 mn en général). On laisse parfois la température remonter vers 10 à 20° suivant les cas.

On hydrolyse enfin par un mélange eau-glace-ammoniaque et on extrait les produits fournis par les méthodes habituelles.

A notre surprise le comportement des diverses quinones étudiées s'est révélé très différent et dépend beaucoup de l'organométallique utilisé.

Dans ces conditions un exposé général se révèle difficile ; nous examinerons donc séparément le cas de chaque quinone.

Cas de la phénantrhènequinone.



L'action du bromure de propargyl-aluminium conduit exclusivement à l'obtention du monoquinol II (kdt % : 86, F°:95)

Les chiffres ci-après montrent que le rendement maximum est atteint avec un équivalent de dérivé métallique. Une augmentation de la proportion relative de ce dernier, ainsi qu'une élévation de température, paraissent sans influence.

Equivalent d'aluminique par mole de quinone	1	2	3	4
monoquinol II %	82	86	72	82
phénanthrènequinone récupérée %	14	10	23	13

(Températures : initiale -30°, finale -10° à -5°, durée 15 à 30 mn)

Nous avons vérifié que le bromure de propargyl-aluminium ne réagit pas sur le monoquinol II.

On effectue aisément la séparation du monoquinol II à l'aide de l'alcool à 80%, dans lequel la phénanthrènequinone est pratiquement insoluble.

L'action du bromure de propargyl-magnésium, par contre, fournit toujours un mélange du monoquinol II (F° : 95) et du diquinol trans III (F° : 162). La somme de leurs rendements paraît s'établir aux environs de 50% quelles que soient les conditions réactionnelles.

Nous avons vérifié là encore qu'une augmentation de la proportion de réactif magnésien est sans action sur le rendement global.

Equivalent de magnésien par mole de quinone								
Température finale	(-5° à -10°				+ 20°			
Durée	15 à 30 mn				60 mn			
	1	2	3	4	1	2	3	4
diquinol trans III%	15	15	15	15	35	34	35	35
monoquinol II %	35	35	36	33	12	15	15	15
phénanthrènequinone récupérée %	42	45	42	40	45	44	45	45

(Température initiale -30°)

La température finale de la réaction parait être le seul facteur influençant les proportions relatives des deux quinols II et III.

	Température finale -10°	+ 20°
diquinol trans III %	15	35
monoquinol II%	35	15
phénanthrènequinone récupérée %	45	45

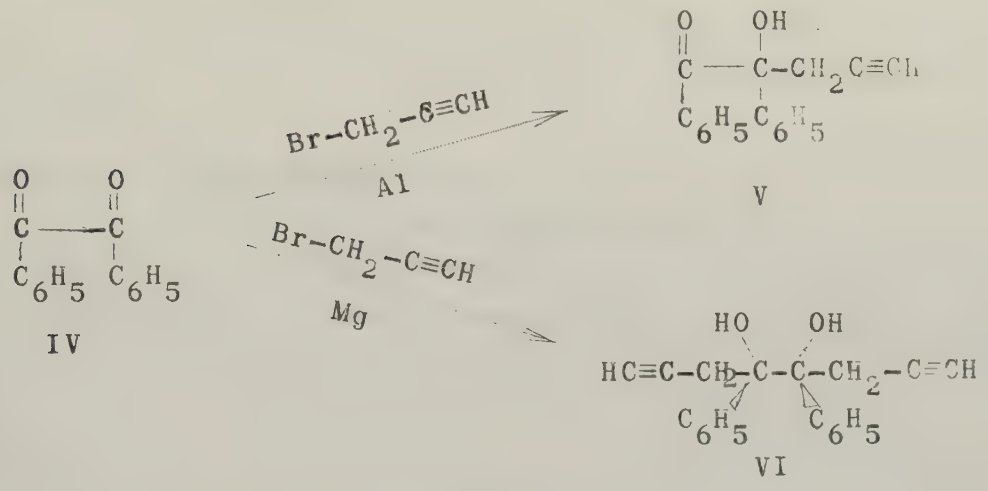
(rapport : équivalent de magnésien sur mole de quinone :2, température initiale : -30°, durée 1 h.)

Malheureusement il n'a pas été possible d'augmenter davantage la température, le mélange réactionnel se résinifiant notablement dès 30°.

La séparation de la phénanthrènequinone est effectuée par l'alcool à 80%. Celle du mélange des deux quinols II et III par l'alcool à 95% dans lequel le monoquinol II est très peu soluble.

Cas du benzile

Le cas du benzile est très analogue au précédent.



La condensation avec le bromure de propargyl - aluminium conduit quelles que soient les conditions réactionnelles à l'α-cétol V (Rdt % : 72, F° : 101).

Equivalent d'aluminique par mole de quinone

	1	2	3	4
α cétol V %	70	72	72	72
benzile récupéré %	16	14	15	15

(températures : initiale -30°, finale -5°, durée 15 à 30 mn)

Toutefois en élevant la température vers 20° en fin de réaction, il nous a été possible d'isoler avec un très faible rendement le glycol méso VI (F° : 225)

La réaction avec le bromure de propargyl magnésium conduit à la formation en mélange de l'α-cétol V (F°: 101) et du glycol méso VI (F° : 225), dont la somme des rendements est voisine de 50%.

Equivalent de magnésien par mole de benzile

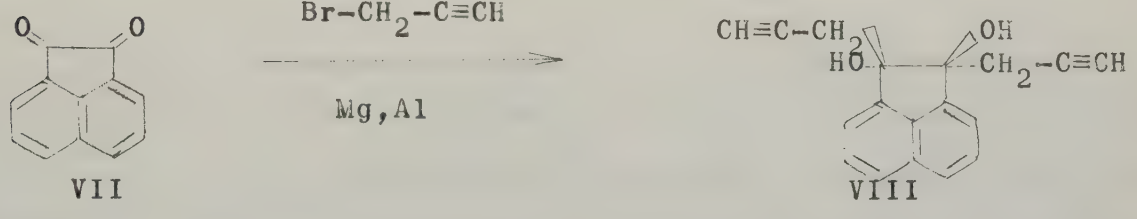
	1	2	3	4
glycol méso VI %	35	34	35	35
α-cétol V %	13	15	13	15
benzile récupéré %	42	45	45	43

(températures : initiale -20°, finale 10°, durée 2 h.)

La séparation des mélanges réactionnels est faite au moyen d'alcools plus ou moins dilués comme pour la phénanthrènequinone.

Cas de l'acénaphtènequinone.

Le cas de l'acénaphtènequinone se montre différent des précédents. En effet quel que soit le dérivé métallique (aluminique ou magnésien) utilisé et les conditions réactionnelles il ne se forme que le diquinol trans VIII (Rdt % : 85, F°: 176)



VII VIII

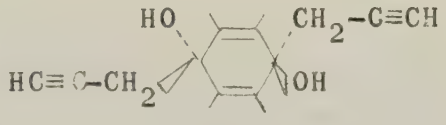
Equivalent d'organométalliques par mole de quinone

Organométallique	Aluminique						magnésien			
température finale	-10°				+ 20°		+ 20°			
	1	2	3	4	1	3	1	2	3	4
% diquinol trans VIII	51	52	50	52	82	82	82	86	82	81
% acénaphtènequinone récupérée	42	40	43	42	12	13	13	10	12	12

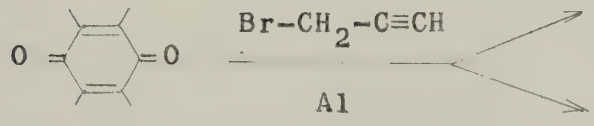
(température initiale -30°, durée 15 à 30 mn.)

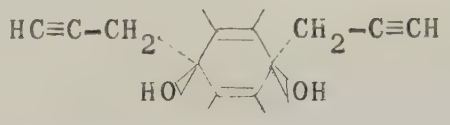
Cas de l'anthraquinone.

Le cas de l'anthraquinone s'est montré particulièrement intéressant. De même que dans le cas de l'acénaphtènequinone la réaction fournit toujours les produits de condensation quel que soit le dérivé organométallique mis en oeuvre. Mais pour la permiere fois nous avons isolé du milieu réactionnel les deux diquinols isomères possibles : le diquinol trans IX (Rdt %: 15, F°: 211) et le diquinol cis X (Rdt % : 35, F° : 164). Ce dernier, seul, à êté signalé par L. Miginiac-Groizeleau (23)



IX





X

Là encore une variation des proportions des réactifs, ainsi qu'une élévation de température paraissent sans influence.

Equivalent d'aluminique par mole de quinone						
Température finale °	-10°				+ 20°	
	1	2	3	4	1	2
diquinol cis X %	32	35	35	33	30	34
diquinol trans XI %	15	15	1	13	15	14
anthraquinone récupérée%	50	42	42	45	48	46

(température initiale : -30°, durée 15 à 30 mn.)

L'anthraquinone qui n'a pas réagi est séparée à l'aide du tétrahydrofuranne dans lequel elle se trouve insoluble. Après évaporation à sec de la solution tétrahydrofurannique précédente,

le mélange brut des deux diquinols isomères X et XI est repris par l'alcool à 95%. Par addition de 20% d'eau le diquinol trans XI précipite pratiquement pur. Après évaporation de l'alcool mère le diquinol cis X est recristallisé dans le mélange benzène-essence (1 : 1).

*

* *

En résumé il semble que le bromure de propargyl-magnésium soit dans tous les cas étudiés le réactif qui favorise le plus la formation des diquinols. A plusieurs reprises nous avons essayé le bromure de propargyl-zinc sans succès.

Un fait est frappant, la proportion de diquinol quelles que soient les conditions réactionnelles demeure inférieure à 50%. Il semble que la moitié de la quinone mise en oeuvre reste indisponible. Ces résultats suggèrent immédiatement la formation d'un complexe diquinolate-quinone au sein du milieu réactionnel ; nous nous proposons de vérifier cette hypothèse.

Tous les mono et diquinols décrits dans ce chapitre sont des solides incolores stables. Ils sont susceptibles d'être hydrogénés totalement en composés saturés correspondants sans variation de stéréoisomérie.

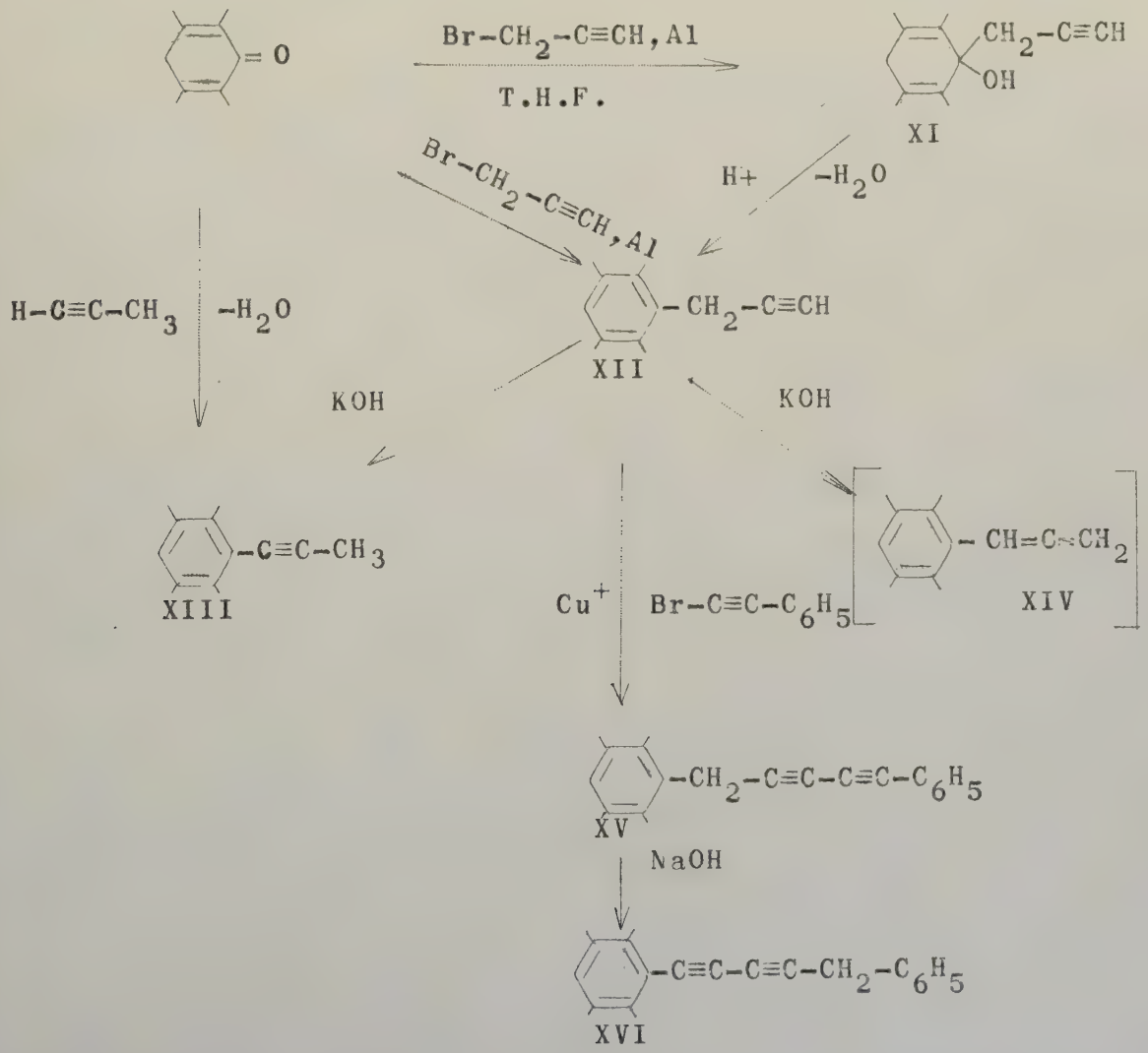
De plus si les diquinols propargyliques sont réfractaires à l'aromatisation par les sels stanneux, leurs analogues saturés se transforment aisément dans ces conditions en arènes correspondants. Nous examinerons cette question dans le chapitre suivant.

Les spectres infra-rouges de tous les composés précédents possèdent une bande ≡C-H intense vers 3.350cm^{-1} , la bande C≡C généralement très faible se situe vers 2.100 cm^{-1}. Celle-ci est fréquemment dédoublée ; le taux d'association peut ici encore être envisagé sous l'angle aspect géométrique et encombrement stérique, ce point sera développé ultérieurement. Les monoquinols possèdent tous une bande C=O très intense vers 1.760 cm^{-1}.

II - PROPARGYLATION DE L'ANTHRONE

Nous avons examiné la condensation des bromures de propargyl aluminium et magnésium, sur l'anthrone, cas plus simple que les précédents puisqu'il ne met en jeu qu'une seule fonction carbonyle. L'étude des dérivés qui en résultent nous a permis de découvrir un cas particullèrement net de transposition propargyl-propynylique.

L'ensemble des réactions que nous avons examiné est résumé dans le schéma suivant :



Le bromure de propargyl -aluminium réagit aisément à raison d'un équivalent par mole d'anthrone , vers -10° ; la réaction est terminée en moins d'une heure. Nous avons rapidement constaté que les produits formés dépendent beaucoup des conditions réactionnelles et en particulier du solvant mis en oeuvre.

Dans le tétrahydrofuranne, solvant basique, la réaction s'arrête au propargyl-9 hydroxy-9 dihydroanthracène XI (Rdt % :91, F° : 85) alors que dans l'éther, dont la basicité est plus faible, elle peut aller jusqu'au propargyl-9 anthracène XII (Rdt %: 81, F° : 124, carbure jaune, fluorescence violette) par deshydratation spontanée.

Nous n'avons pas manqué de vérifier que l'alcool XI se deshydrate très rapidement à froid, en présence de traces d'acide fort pour former le carbure XII avec un rendement sensiblement quantitatif.

Le bromure de propargyl-magnésium en solution tétrahydrofurannique réagit aussi vers 0° avec l'anthrone pour former l'alcool XI. De toutes façons ce réactif se montre inférieur au précédent, les rendements sont moins élevés et l'anthrone récupérée est beaucoup plus sale. Une élévation de la température de réaction est à déconseiller comme le montrent les chiffres suivants :

Température	0°	20°	50°
Alcool XI %	40	35	23
anthrone récupérée %	50	19	54

(Un équivalent de magnésien par mole d'anthrone, durée 30 mn, isolement sous forme de carbure XII, après traitement par l'acide chlorhydrique du mélange réactionnel.)

Nous avons isolé les produits XI et XII par chromatographie sur alumine neutre CBL1, dans l'éther pour l'alcool XI et dans le benzène pour le carbure XII. Dans tous les cas l'anthrone n'ayant pas réagi reste fortement accrochée sur la colonne sous sa forme anthranol.

Le propargyl-9 anthracène XII, composé acétylénique vrai peut être soumis à la réaction de Chodkiewicz avec le bromophényl-acétylène (diméthylformamide, 30°, 30 mn), pour former le (phényl-1 pentadiyne-1,3 yl)-9 anthracène XV (Rdt % 80, F° : 173) carbure jaune, doué d'une fluorescence vert clair et sensible à la lumière.

Transposition prototropique.

Nous avons constaté que les carbures XII et XV, possèdant des structures du type propargylanthracène s'isomérisent facilement par les bases en isomères du type propynylique. Le système de triples liaisons migre en bloc pour venir en conjugaison avec le noyau anthracénique.

Le propargyl-9 anthracène XII porté à l'ébullition en solution tétrahydrofurannique 2 M en présence de potasse en poudre (environ deux moles par mole) pendant cinq minutes se transforme totalement en propynyl-9 anthracène (Rdt % : 99, F° 130). Ce carbure brun-orangé présente une fluorescence intense violette.

L'allénique XIV est un intermédiaire obligatoire de la transposition de XII en XIII. Dans l'espoir de pouvoir le mettre au moins en évidence nous avons examiné systématiquement les facteurs de cette transformation ; nature de la base, température et temps. Dans aucun cas nous n'avons pu constater la formation de l'allénique XIV même en traces.

Le tableau IVa résume nos résultats

TABLEAU IVa

Bases *	pKb	Moles/mole **	t	Propargyl-9 anthracène % restant ***
KOH	-	2	5 mn	0
K_2CO_3	3,7	1	1 H	20
"	"	5	1 H	5
Na_2CO_3	3,7	2	3 H	80
"	"	10	1 H	80
$HNaCO_3$	7,5	1	2 H	50
$NaOCOCH_3$	9,3	1	1 H	98
"	"	2	2 H	97
"	"	5	8 H	65

* solution dans l'éthanol à 80%. A la température d'ébullition
** concentration initiale en propargyl-9 anthracène XII : 0,1 M
*** dosage par la méthode au tétraiodomercurate de potassium. Le reste est du propynyl-9 anthracène XIII.

(Le phényl-1 pentadiyne-1,3 yl)-9 anthracène XV dans les conditions précédentes se résinifie en grande partie , nous avons réussi à le transposer dans des conditions plus douces. Le carbure XV en solution benzénique diluée est adsorbé sur alumine basique CBTO. Après un repos d'environ 15 heures à l'obscurité on élue au mélange benzène -éther (1:1) le (phényl-1 pentadiyne-3,5 yl)-9 anthracène formé XVI (Rdt%: 90, F° : 130). Ce carbure rouge, doué d'une fluorescence intense bleue est peu sensible à la lumière.

Justification des formules.

Nous n'avons pas manqué de vérifiér l'exactitude des formules attribuées aux composés précédents en utilisant, plus particulièrement la spectrographie moléculaire.

Préparation du propynyl-9 anthracène XIII

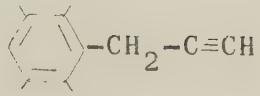
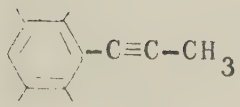
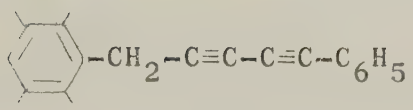
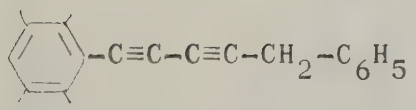
La condensation du bromure de propynyl-magnésium (organo-métallique peu réactif) sur l'anthrone conduit essentiellement à la formation de l'énolate correspondant. Cependant par deshydratation en milieu acide du mélange réactionnel brut, suivie d'une chromatographie soignée (alumine CBTO, benzène) nous avons pu obtenir du propynyl-9 anthracène (Rdt % :1,5) identique au produit de transposition XII.

Spectres ultra-violets.

La transposition prototropique des composés XII et XV en leurs isomères XIII et XVI provoque toujours un approfondissement de la couleur, accompagné d'une augmentation de l'intensité des bandes de grande longueur d'onde. Ce fait traduit une mise en conjugaison de la chaine insaturée avec le noyau anthracénique.

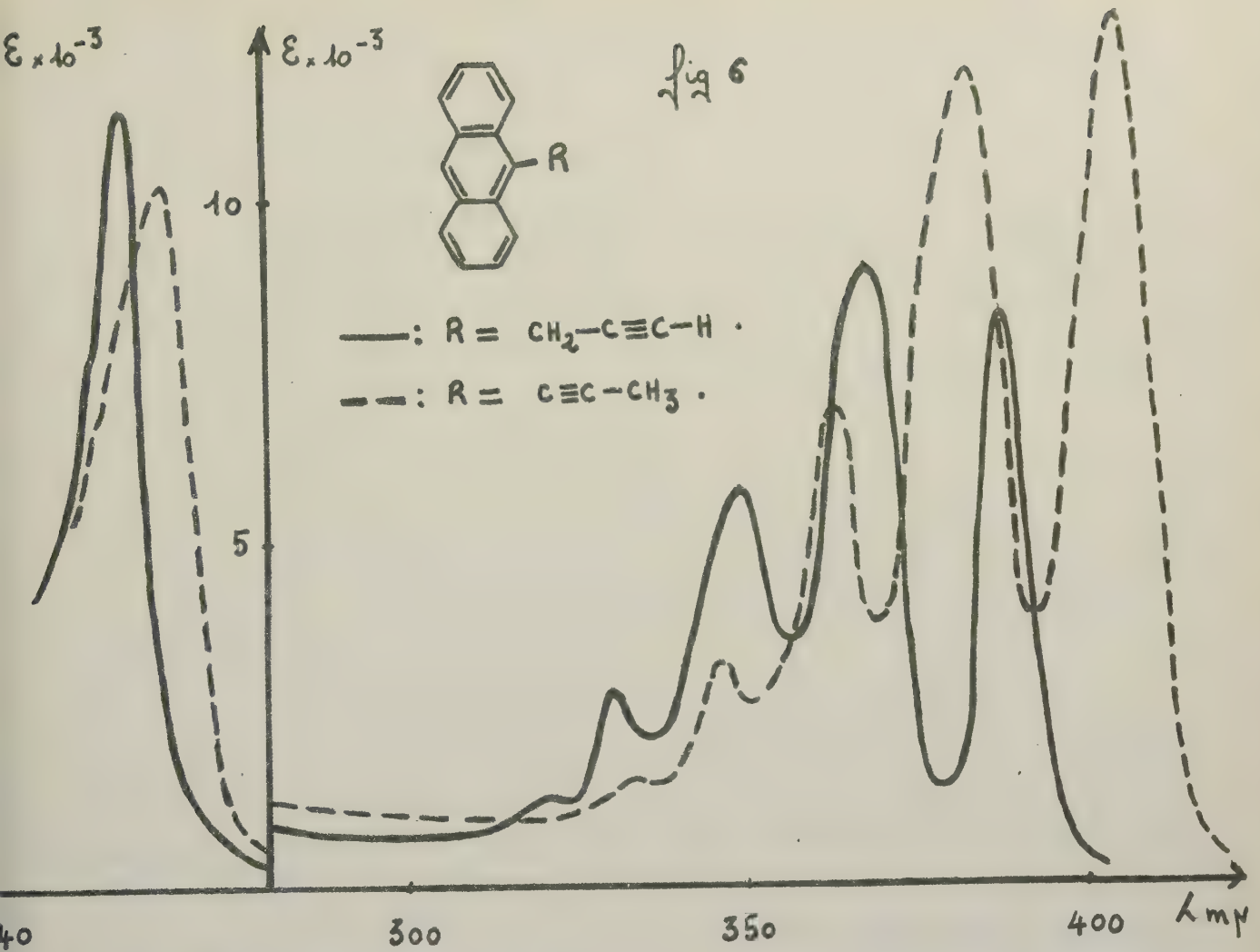
Le tableau V groupe les valeurs observées ; l'allure des courbes correspondantes est représentée fig. 6

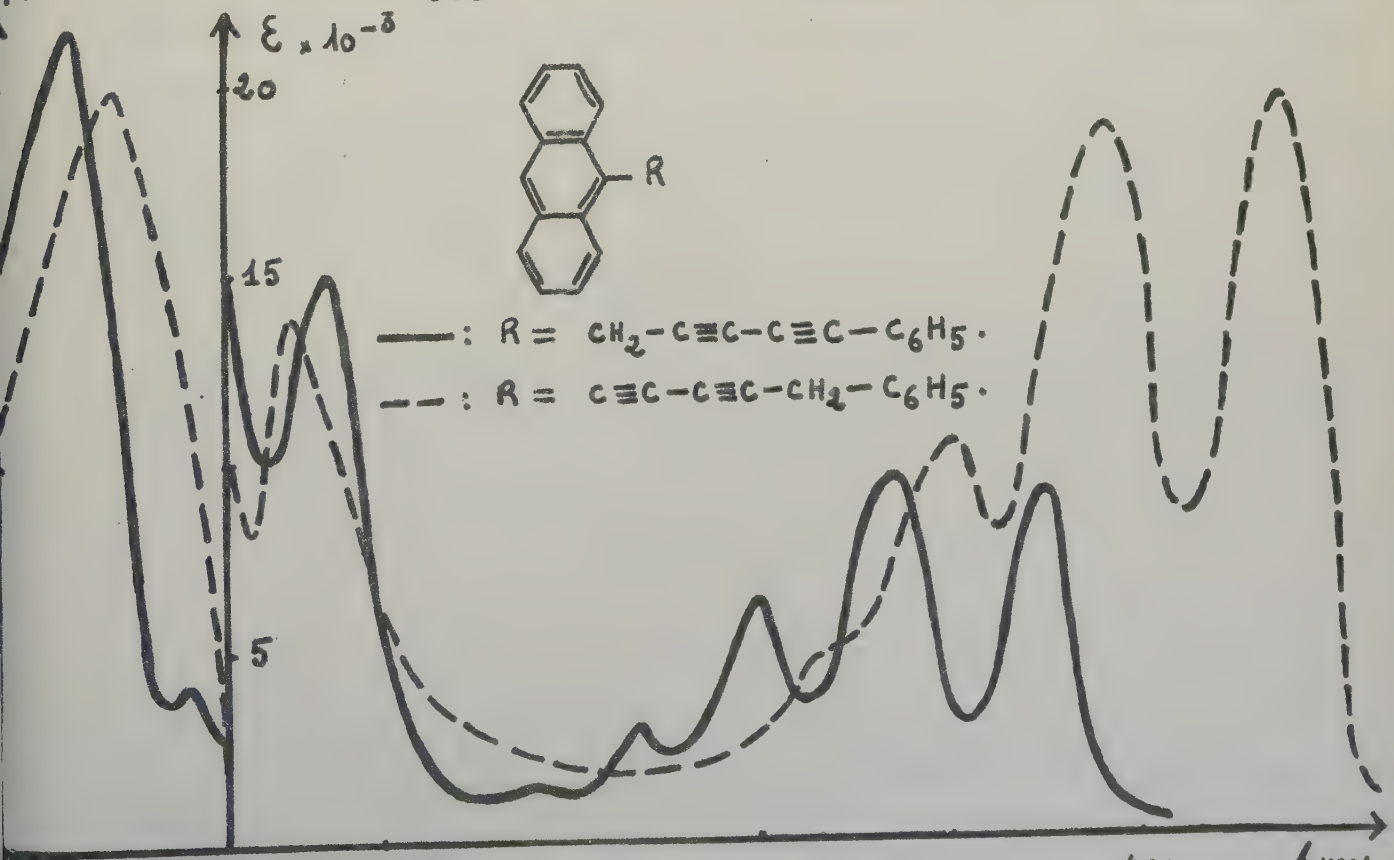
TABLEAU V

	λ A°	ε 10^{-3}
	2592	126,02
	3200	1,31
	3300	2,88
	3490	5,86
	3675	9,10
	3875	8,48
	2655	106,53
	3330	1,61
	3460	3,30
	3632	7,05
	3830	11,90
	4050	12,71
	2595	117,00
	2755	20,86
	2928	15,65
	3200	1,34
	3340	3,12
	3500	6,25
	3680	9,68
	3880	9,09
	2643	104,23
	2885	14,59
	3580	4,71
	3760	10,42
	3970	18,98
	4200	19,42

Spectrophotometre enregisteur L.E.R.E.S. Solutions chloroformiques

fig 6


ε x 10⁻³
ε x 10⁻³
10
5
R
——: R = CH₂—C≡C—H .
– –: R = C≡C—CH₃ .
300
350
400
λ mμ


ε x 10⁻³
20
15
5
R
——: R = CH₂—C≡C—C≡C—C₆H₅ .
– –: R = C≡C—C≡C—CH₂—C₆H₅ .

Spectres infra-rouges.

Les bandes alléniques sont généralement intenses. Les spectres infra-rouges des carbures obtenus par transposition ne présentant pas d'accident dans la région 1.925-1950 cm^{-1}, on peut conclure à l'absence, même en faibles proportions, de composés alléniques. Les bandes acétyléniques C≡C vers 2,200 cm^{-1} sont cependant à peine observables.

L'instabilité des systèmes alléniques intermédiaires obligatoires de la transposition de XV en XVI résulte sans doute de leur inaptitude à assurer une conjugaison entre le noyau anthracénique et le noyau benzénique qui se trouveraient ainsi dans deux plans perpendiculaires.

Spectres de résonance magnétique nucléaire *

La détermination des spectres de résonance protonique (position, répartition et intensité des pics correspondants aux protons aliphatiques) a définitivement confirmé les sctructures des produits étudiés.

Ces spectres ont été faits sur un appareil Varian A 60. Les produits solides ont été mis en solution dans le deutérochloroforme.

Les déplacements chimiques δ sont définis par rapport au tétraméthylsilane comme référence interne, ils sont exprimés en parties par millions (ppm)

$$\delta = \frac{H-H \text{ ref.}}{H \text{ ref}} \; 10^6$$

H représente le champ appliqué pour faire apparaître la résonance.

Les spectres qui nous ont été remis étant calibrés en cycles par seconde (C/S) δ devient

$$\delta = \frac{\triangle \; 10^6}{\text{Fréquence oscillateur (C/S)}}$$

$\triangle$ désigne la séparation en C/S entre la bande de l'échantillon et celle du tétraméthylsilane.

---

* Nous remercions le Dr A. MELERA de Zurich qui a aimablement effectué les déterminations et Mme M.P. SIMONIN qui a interprété nos spectres.

La fréquence de l'oscillateur étant de 60×10^6 C/S on a finalement

$$\delta = \frac{\Delta}{60}$$

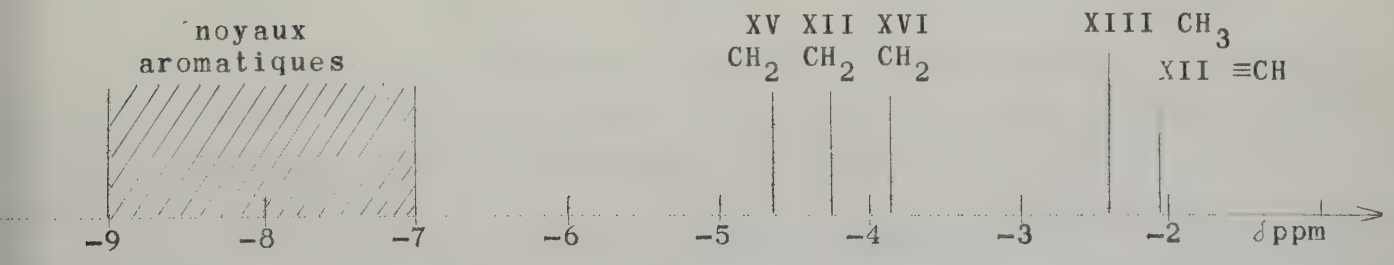
Résultats.

Tous les δ observés sont négatifs. Les spectres présentent tous un massif complexe de bandes entre 7 et 9 ppm correspondant aux noyaux aromatiques. Les valeurs trouvées pour les protons aliphatiques sont groupées dans le tableau suivant.

	carbures	groupe	pics nombre	pics intensités	ppm
XII	$C_{14}H_7-CH_2-C\equiv CH$	$\equiv CH$	3	1.2.1	-2,02
		$-CH_2-$	2	1.1	-4,28
XIII	$C_{14}H_7-C\equiv C-CH_3$	$-CH_3$	1		-2,38
XV	$C_{14}H_7-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_5$	$-CH_2-$	1		-4,62
XVI	$C_{14}H_7-C\equiv C-C\equiv C-CH_2-C_6H_5$	$-CH_2$	1		-3,88

Pour le composé XII on observe un couplage entre le proton acétylénique et ceux du méthylène, à quatre liaisons de distance. La bande ≡CH correspond à un triplet, celle de CH_2 à un doublet ; leurs surfaces sont dans le rapport 1 : 2

Nous avons résumé les résultats observés au moyen du graphique ci-dessous :



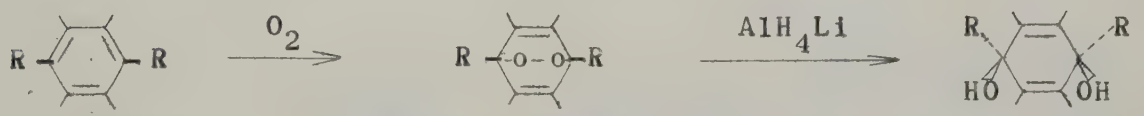
CHAPITRE III

STEREOISOMERIE DES DIQUINOLS PAR RAPPORT AU NOYAU CENTRAL

Les diquinols, qu'ils dérivent de para ou d'ortho quinones, peuvent exister sous deux formes isomères cis ou trans. Dans ce qui précéde nous avons décrit un certain nombre de représentants de cette classe de composés en nous contentant d'indiquer leur isomérie. Dans le présent chapitre nous justifierons leurs configurations en exposant les méthodes qui nous ont permis de les déterminer. Cette étude a déjà été abordée au laboratoire pour divers diquinols non saturés dérivant de l'anthraquinone (13).

Naturellement les méthodes utilisées sont différentes suivant que l'on s'adresse aux dérivés des para ou des ortho-quinones.

Pour les diquinols mésodihydroanthracéniques : nous avons comparé leurs dérivés totalement hydrogénés avec l'isomère cis authentique obtenu par ouverture du photooxyde correspondant selon une méthode due à l'Ecole de Dufraisse (26) et plus particulièrement à Lepage (16).

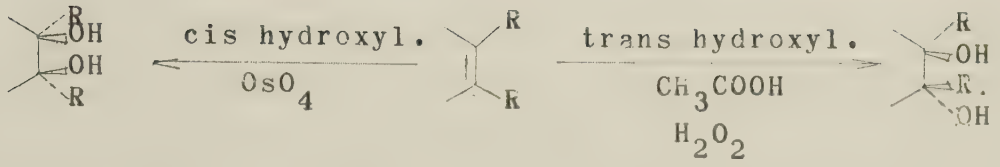


Pour les diquinols dérivant d'ortho-quinones : nous avons comparé les diols natureis en dérivant, avec ceux qu'on peut obtenir par hydroxylation cis et trans des arènes correspondants (27)

---

(26) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, Comptes rendus, 1937, 205, 740

(27) Advances in Organic Chemistry, 1960, vol. I, p. 103, Interscience Publishers, Inc., New-York.

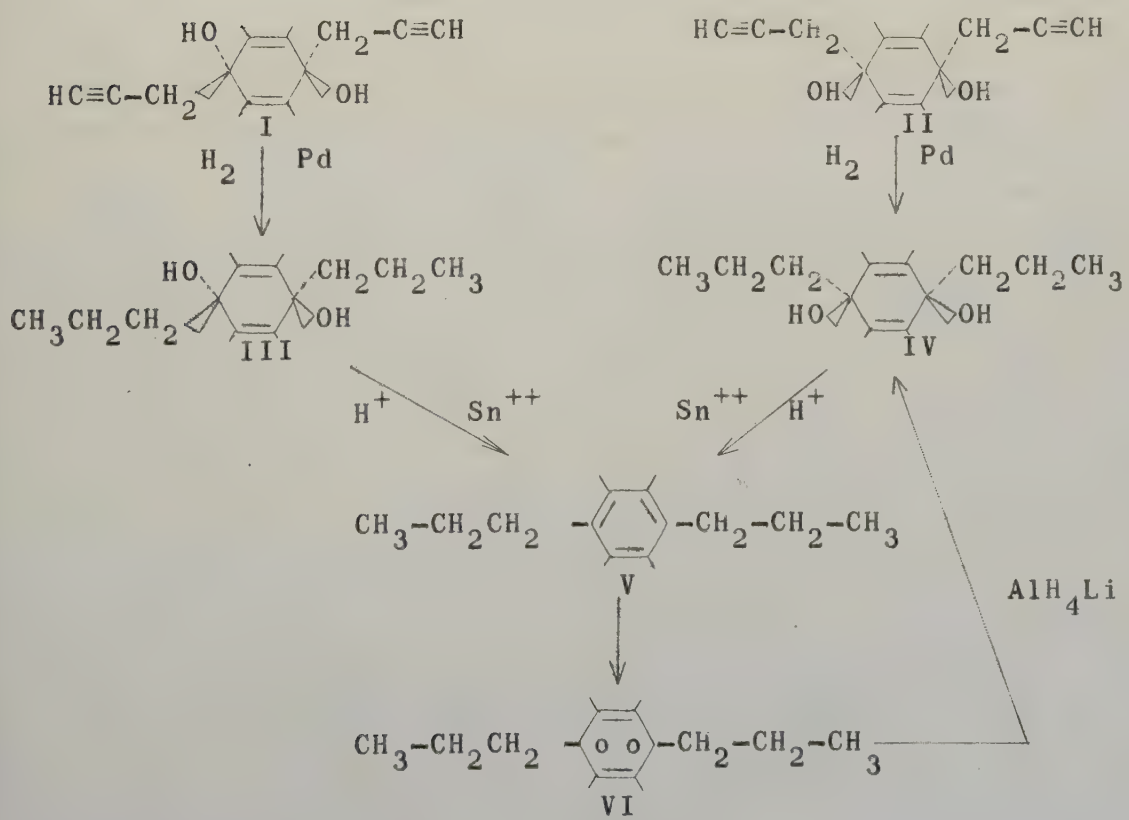


Dans ce dernier cas nous avons également mis à profit les résultats décrits dans les déterminations cinétiques de coupure des dids α par le tétracétate de plomb.

A partir des diquinols α ou β acétyléniques vrais, de configurations connues, nous avons pu proposer une méthode assez générale de corrélation basée sur les réactions de leurs hydrogènes acétyléniques : condensation avec les dérivés carbonylés, réaction de Chodkiewicz.....

Stéréoisomérie des diquinols mésodihydroanthracéniques.

Dans le chapitre II nous avons montré que la propargylation de l'anthraquinone permet d'obtenir deux diquinols isomères :
- le dipropargyl-9,10 dihydroanthrane diol-9,10 cis II (F° 164)
- - - - - - - - trans I (F° : 211)



L'aromatisation des diquinols propargyliques I et II par les sels stanneux s'étant révelée impossible nous avons opéré sur les produits saturés correspondants III et IV. Les hydrogénations ont été conduites en présence de palladium déposé sur carbonate de calcium (trans III : Rdt % 89, F° : 179, cis IV Rdt % : 83, F° : 165).

L'action du chlorure stanneux en solution chlorhydrique sur les diquinols III et IV fournit le dipropyl-9,10 anthracène V (Rdt % : 70, F° : 142), carbure incolore doué d'une fluorescence violette.

Le carbure V est transformé en photooxyde VI à la lumière solaire (solution sulfocarbonique diluée (100 cm3 sur 100 mg)) selon Willemart (28) (29) : solide incolore (Rdt % : 78, F° : 132)

La réduction de ce phtooxyde par le tétrahydruroaluminate de lithium vers -30° (16) conduit au diquinol cis IV (Rdt % :75 F° 165). La structure cis du diquinol II étant ainsi démontrée, son isomère I (F° 211) possède une configuration trans.

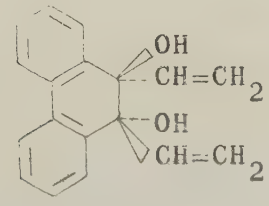
La stéréoisomérie de divers diquinols mésodihydroanthracéniques a déjà été étudiée au laboratoire (13) par la méthode précédente. Dans l'intention de vérifier la stéréoisomérie de diquinols diéthyléniques ou éthyléniques acétyléniques décrits dans le chapitre I, il nous a suffit d'hydrogéner completement ces produits et de les comparer avec les produits saturés obtenus précédemment. Nous avons pu ainsi reconnaître leur configuration trans par rapport au noyau central.

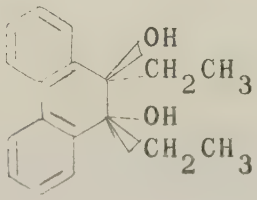
---

(28) A. WILLEMART, Bull. Soc. Chim. 1937, 4 , 357

29) A. WILLEMART, Bull. Soc. Chim., 1938, 5 , 556

Diquinols trans de départ			Diquinols trans saturés obtenus			
R	R'	F°	R"	Rdt %	F°	F°(13)
$-CH=CH_2$	$-CH=CH_2$	212	$-CH_2-CH_3$	86	176	176
$-CH=CH-C_6H_5$	$-CH=CH-C_6H_5$	189	$-CH_2-CH_2-C_6H_5$	88	223	223
$-CH=CH_2$	$-C\equiv CH$	156	$-CH_2-CH_3$	82	176	176





F° : *	Rdt %	F°	F(30)(31)
85	86	121	121

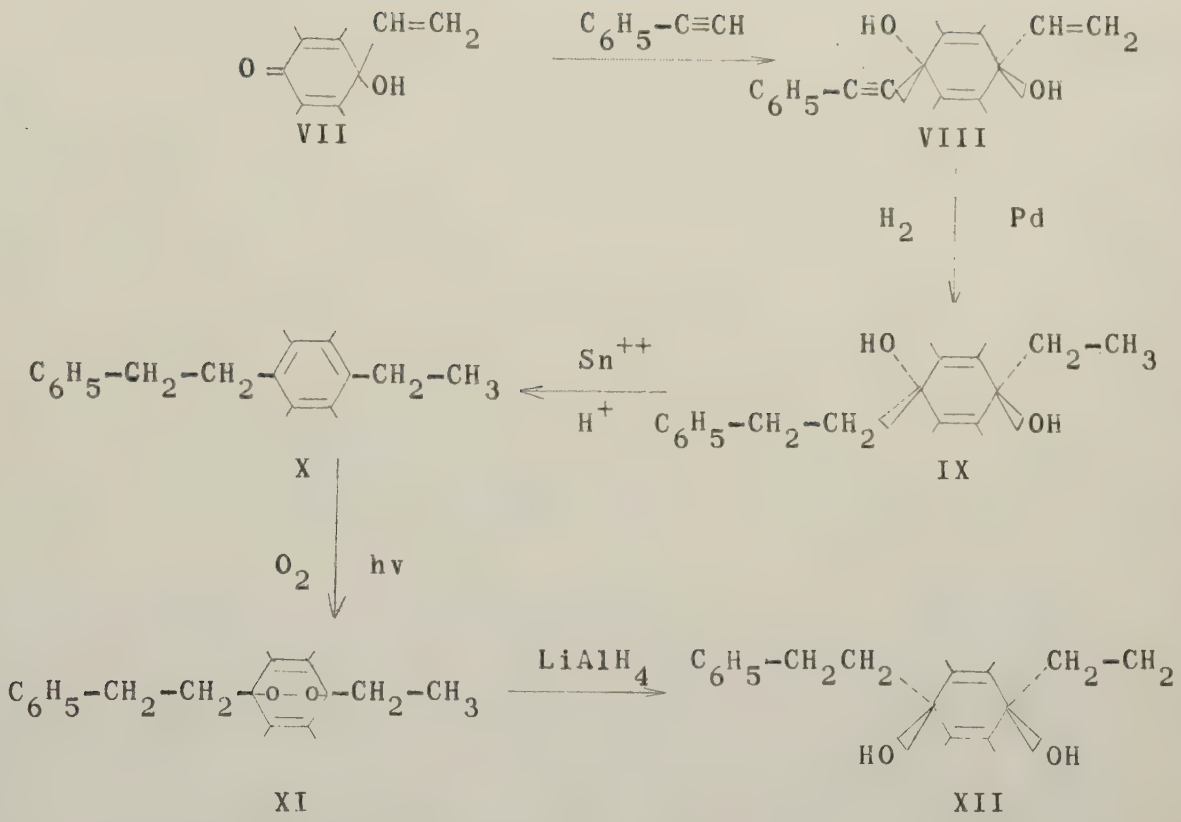
* Bien que ce diquinol ne concerne pas la série dihydroanthracénique, nous l'avons placé dans ce tableau en raison de la méthode d'identification.

Nous avons également déterminé la configuration du phényl-éthynyl-9 vinyl-10 dihydroanthranediol-9,10 afin de vérifier si la stéréochimie de l'alcynylation du monoquinol vinylique VII est aussi trans.

---

(30) Th. Zincke et W. TROPP, Liebiges Ann. Chem. 1908, 362, 242

(31) P. CRIEGEE, E. HOGER, G. HUBER, P. KRUCK, F. MARTSCHEFFEL et H. SCHELLENBERGER, Liebigs Ann. Chem. 1956, 599, 81



L'hydrogénation totale du diquinol VIII en composé saturé (Pd/CO_3Ca) fournit le diol saturé IX (Rdt % : 80, F° : 135) aromatisable par les sels stanneux en milieu acide, en arène X (Rdt % : 80, F° : 108) couleur jaune fluorescence verte). Le photooxyde XI se forme à la lumière solaire, en solution sulfocarbonique (Rdt % : 80, F° dec.vers 106) ; il peut être réduit par le tétrahydruroaluminte de lithium en éthyl-9 phényléthyl-10 dihydroanthranediol-9, 10 cis XII. (Rdt % : 86, F° : 132).

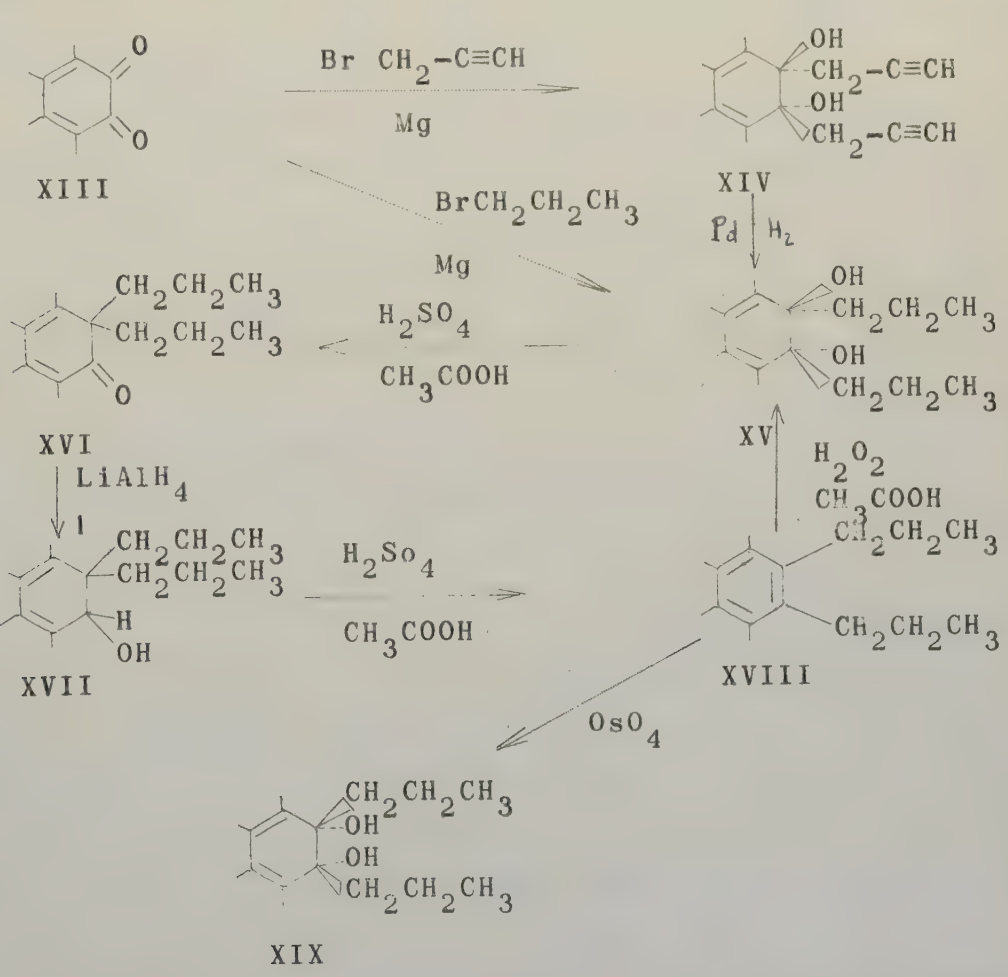
Les deux diquinols saturés IX et XII présentent un abaissement de point de fusion de mélange ; il en résulte bien une configuration trans pour l'isomère VIII.

Stéréoisomérie des diquinols dérivant d'orthoquinones.

Pour déterminer la stéréoisomérie des diquinols propargyliques, dérivant d'orhto-quinones, nous avons utilisé :
-l'hydroxylation des éthyléniques correspondants (27) dans la série de la phénanthrènequinone et du benzile (cis hydroxylation par le tétraoxyde d'osmium (31) ; trans hydroxylation par l'eau oxygénée et l'acide acétique (32).
- la vitesse de coupure par le tétracétate de plomb ; l'obtention de l'éthylénique présentant des difficultés.

Cas de la phénanthrènequinone.

La propargylation de la phénahthrènequinone fournit le dipropargyl-9,10 dihydrophénahtrènediol-9,10 trans XIV



(32) SWEkN, BILLEN, FINDLEY et SCANLAN, J. Am. Chem. Soc., 1945, 67, 1786

Le diquinol trans XIV obtenu par propargylation de la phénanthrènequinone XIII est réduit catalytiquement (Pd/CO_3Ca) en diquinol saturé trans XV (Rdt % : 70, F° : 156) ; ce dernier peut être également obtenu par condensation directe du bromure de propyl-magnésium (Rdt % : 75) (30).

A partir du diol XV, nous avons préparé le dipropyl-9,10 phénanthrè en nous inspirant d'une méthode décrite par Th. Zincke (30) pour ses homologues inférieurs.

L'action des acides forts (H_2SO_4, 1 l. par mole dans l'acide acétique , 5 l. par mole, 5 mn à l'ébullition) provoque une transposition pinacolique fournissant la cétone XVI (Rdt % :92 F° : 84, semi carbazone F° : 128). Ce composé qui présente dans son spectre infra-rouge une bande C=O intense vers 1.670 cm -1 à été autrefois décrit (30) comme un époxyde.

La réduction de la cétone XVI par le tétrahydrurcaluminate de lithium donne l'alcool correspondant XVII (Rdt % : 80) qui présente une faible bande OH vers 3.450 cm-1.

L'alcool XVII par transposition retropinacolique (H_2SO_4 500 cm3 par mole, CH_3COOH 5 l. par mole, ébullition 15 mn) conduit au dipropyl-9,10 phénahtrène XVIII. (Rdt % : 94. F° : 96) Ce carbure incolore présente un spectre ultra-violet.caractéristique du système phénanthrènique , fig. 7.

Une hydroxylation cis (tétraoxyde d'osmium dans le benzène anhydre, en présence de pyrridine, 9 jours à température ambiante) fournit un ester osmique décomposable par l'hydrogéne sulfuré dans le méthanol aqueux en diquinol saturé cis XIX (Rdt % : 70 , F° :82

La transhydroxylation de XVIII a été effectuée par l'eau oxygénée (eau oxygénée 1.025 mole, acide acétique 3 mole par mole, catalyse par une trace d'acide sulfurique, 10 jours vers 40°) Le diquinol trans ainsi obtenu (Rdt % : 60, F°:156) est identique au produit XV qui provient de la propargylation de la phénanthrène quinone.

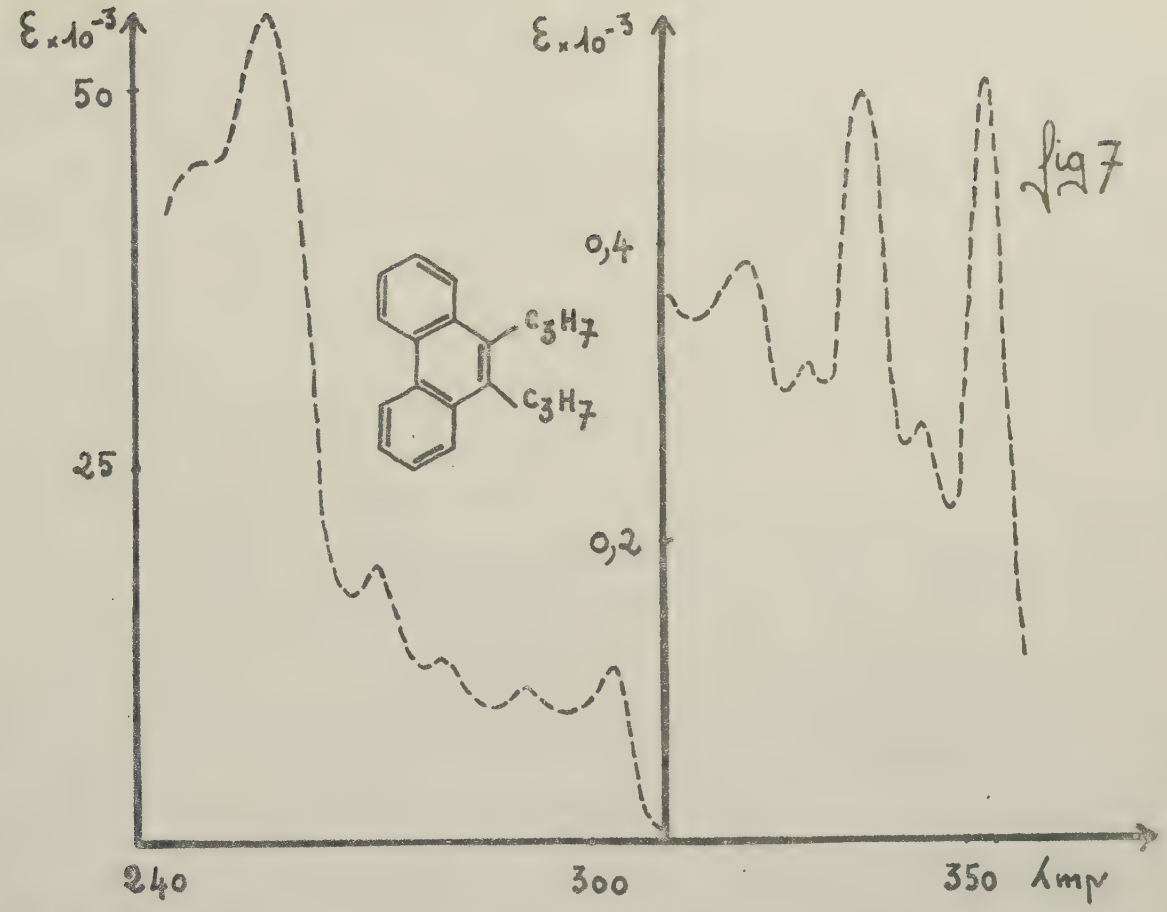
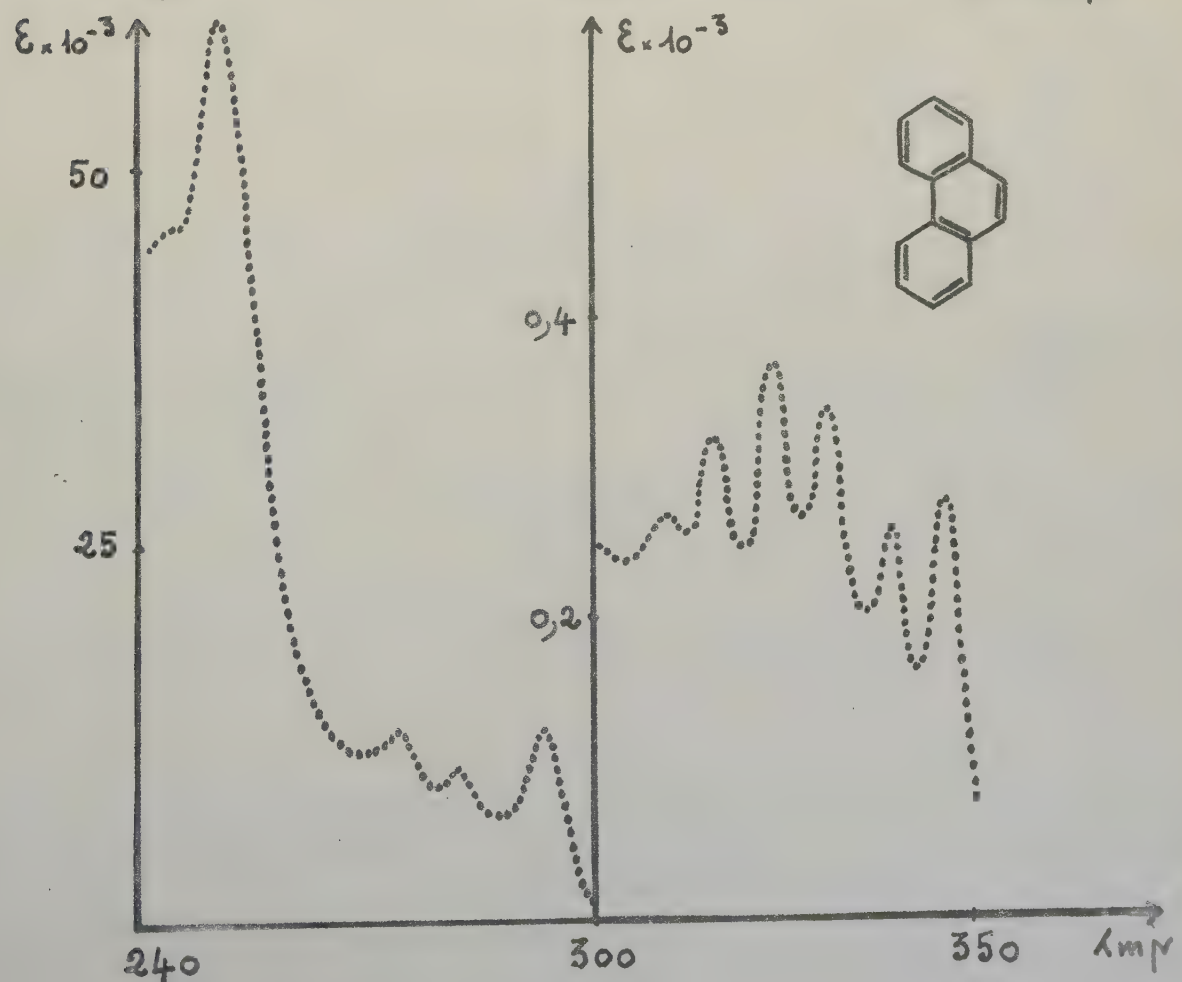

ε×10⁻³
50
25
0,4
0,2
C3H7
C3H7
240
300
350 λmμ

fig 7

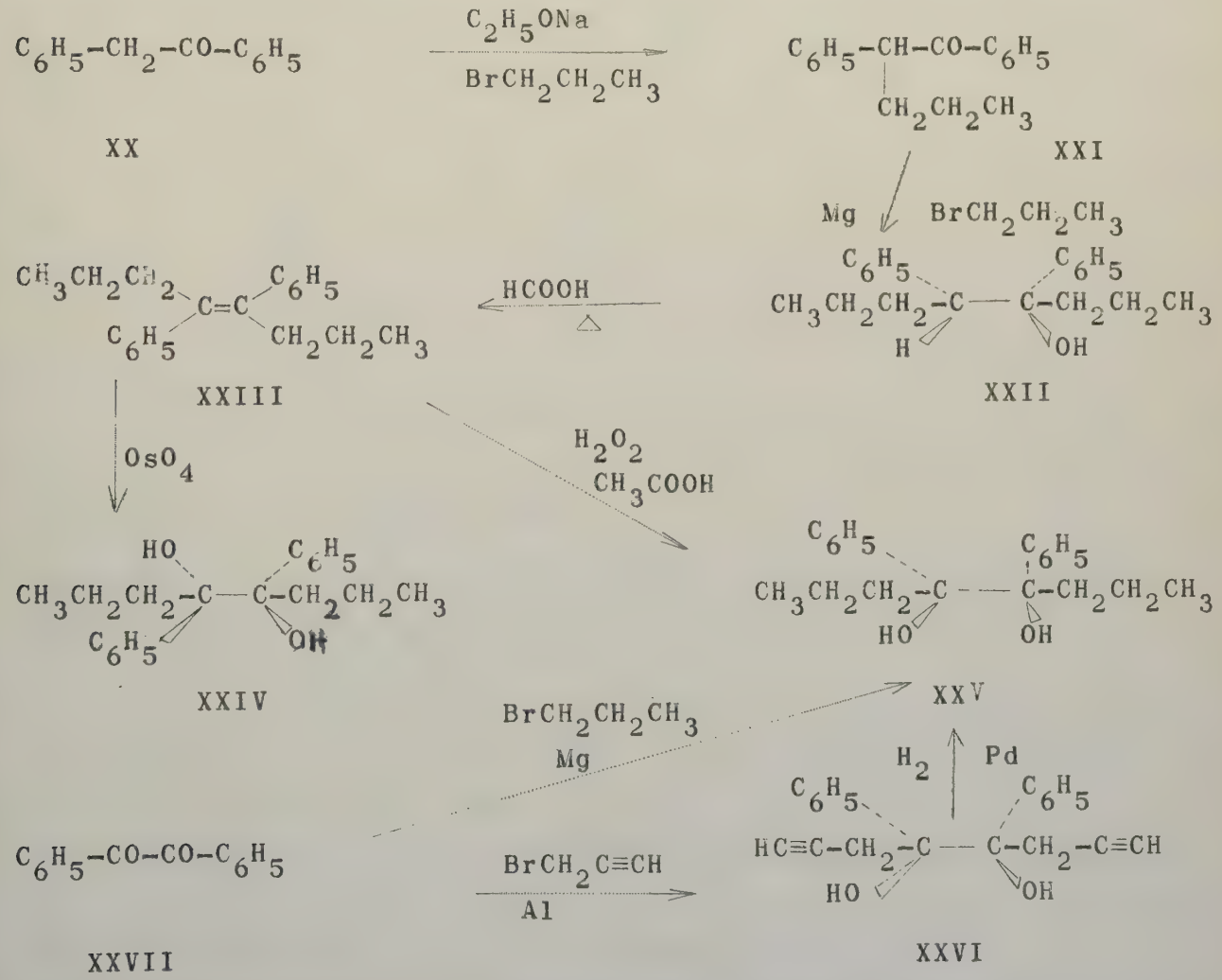

ε×10⁻³
50
25
0,4
0,2
240
300
350 λmμ

Cas du benzile

La propargylation du benzile fournit le diphényl-4,5 octadiyne-1,7 diol-4,5 méso XXVI

Pour obtenir le trans diphényl-4,5 octène-4 XXIII, étape essentielle de notre suite de transformations, nous avons repris en la précisant une méthode décrite par Buu-Hoi et ses collaborateurs (33).

La desoxybenzoïne XX est propylée par réaction de Nef, (bromure de propyle, éthylate de sodium, 3 heures au reflux) pour former la propyldesoxybenzoïne XXI (Rdt%: 75, $E°_1$: 150) (34)



(33) BUU-HOI, HIONG-KI-WEI, A. LACASSAQUE et G. LECOQ, Comptes rendus 1944, 219, 589

(34) BISCHOFF, Berichte, 1889, 22, 346

Cette dernière, condensée avec le bromure de propyl-magnésien, fournit le diphényl-4,5 octanol-4 érythro (tout au moins comme produit principal) XXII (Rdt % : 80, E_1: 145) dont la deshydratation par l'acide formique à 98% (6 h. à l'ébullition) mène au diphényl-4,5 octène-4 (ou dipropylstilbène) trans XXIII (Rdt % : 70, F° : 120)

Cet hydrocarbure XXIII, dont la structure trans a été seulement supposée (33) a été décrit comme une huile visqueuse E, 1,5 -145-150°, nous avons aisément réussi à la faire cristalliser. Il était très important pour nous de nous assurer de sa nature exacte. On sait que le spectre ultra-violet du trans stilbène présente par rapport à celui du cis, à la fois des effets bathochrome et hyperchrome. On voit sur la figure 8 l'analogie spectrale qui existe entre le trans (35) stilbène et le carbure XXIII que nous avons obtenu :

λ A°	$\epsilon 10^{-3}$
2285	2o,9
2365	16,5
2950	35,4
3080	34,3
3210	22,7

sa configuration trans est ainsi démontrée.

A partir de ce dipropyl-stilbène XXIII nous avons pu atteindre :

- par hydroxylation cis (tétraoxyde d'osmium, 10 jours à 40°) le diol de XXIV (Rdt % : 60, F° : 74)

- par hydroxylation trans (eau oxygénée 1.025 m, acide acétique 3 mole par mole, catalyse par l'acide sulfurique, 3 heures à l'ébullition) le diol méso XXV (Rdt % : 80, F°: 64)

Nous avons identifié ce diol méso XXV

- avec celui qui résulte de l'action du bromure de propyl-magnésium sur le benzile (Rdt : 85, F° : 64) , antérieurement décrit sans indication de structure (36).
- au diol saturé XXV (Rdt % : 80, F° ; 64) préparé par hydrogénation (Pd/CO_3Ca) du glycol XXVI, obtenu par propargylation du benzile

---

(35) A.R. GILLAM et E.S. STERN, Electronic Absorption Spectroscopy, 1958, p. 268, E. ARNOLD (Publishers) Ltd, London.

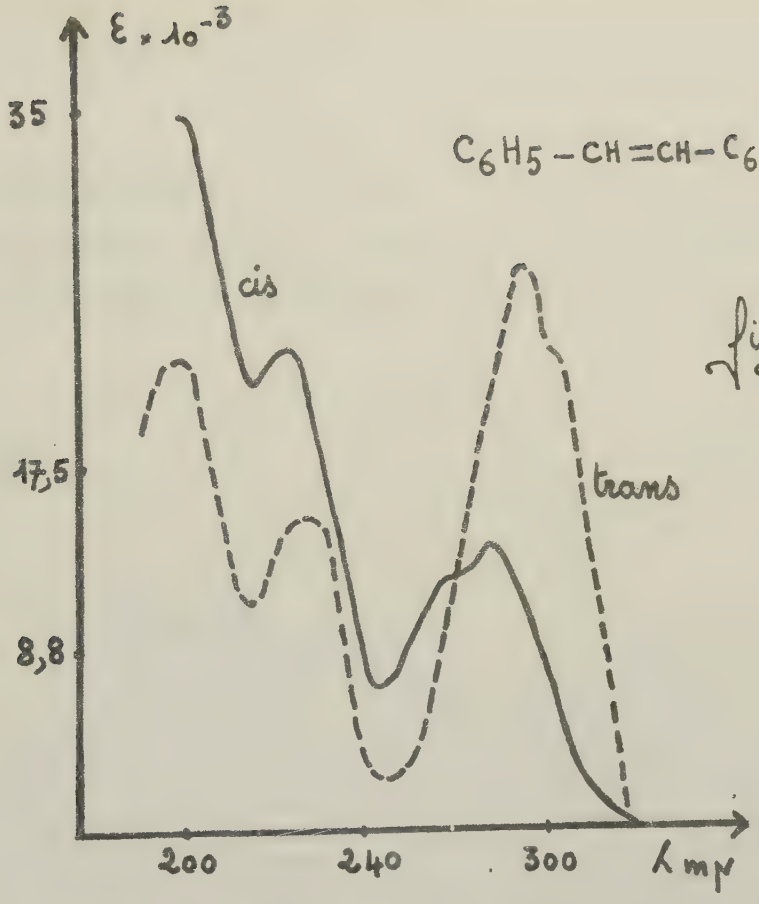
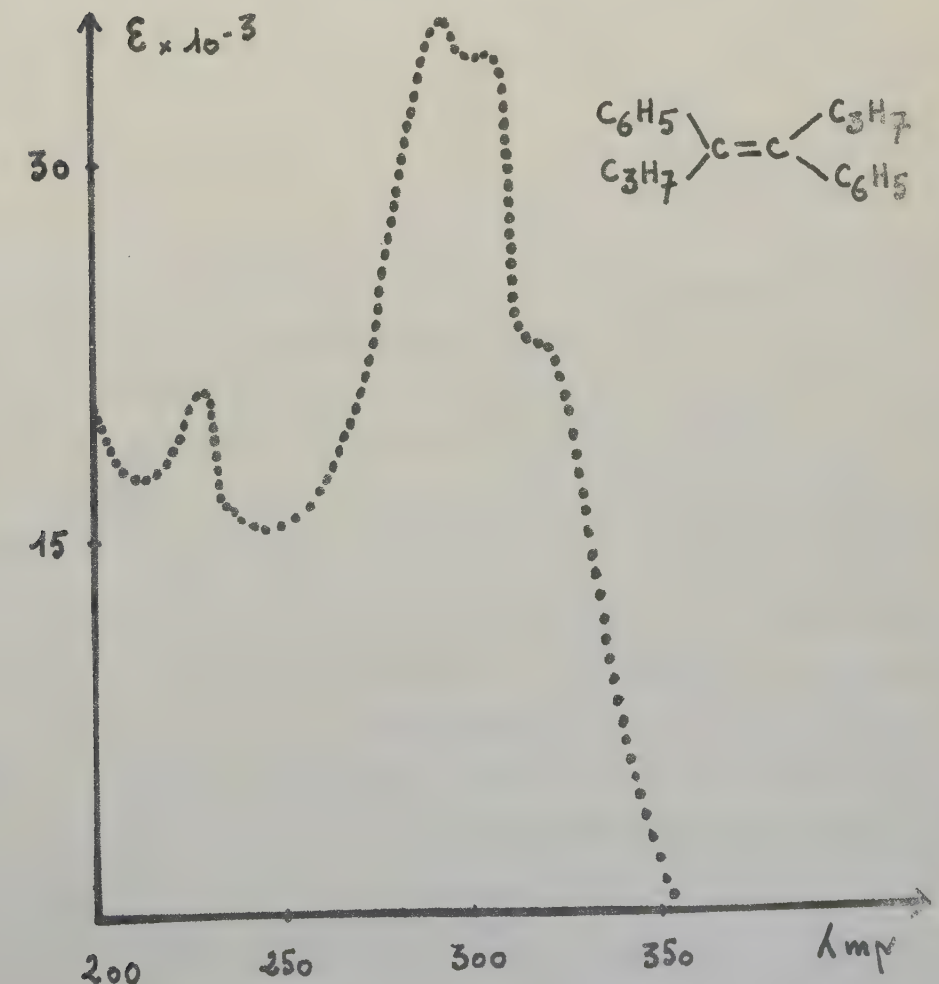
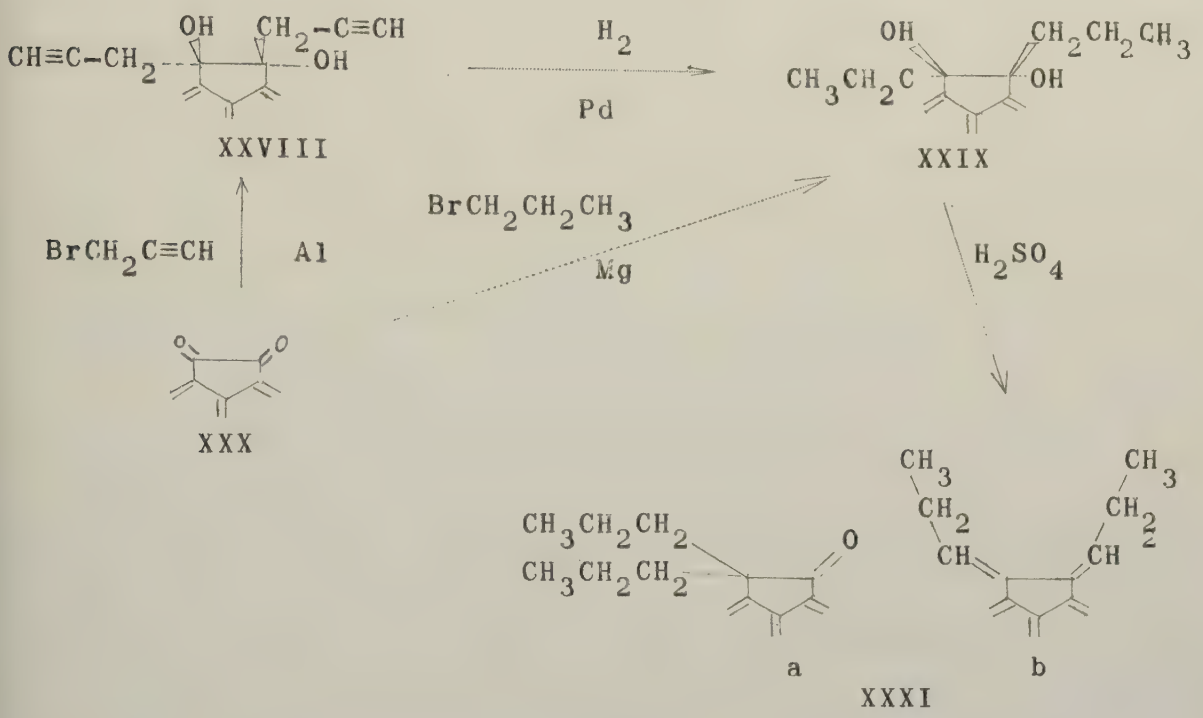

ε × 10⁻³
35
17,5
8,8
C6H5 – CH = CH – C6H5
cis
trans
200
240
300
λ mμ

fig 8


ε × 10⁻³
30
15
C6H5
C3H7
C = C
C3H7
C6H5
200
250
300
350
λ mμ

Cas de l'acénaphtènequinone

La propargylation de l'acénaphtènequinone fournit le dipropargyl-1,2 acénaphtènediol-1,2 trans.



Nous nous sommes tout d'abord proposé de suivre un schéma analogue à celui de la phénantrhènequinone. A cet effet nous avons préparé le diquinol saturé trans XXIX

- par hydrogénation du diquinol propargylique trans XXVIII (Rdt % : 85, F° : 174)
- par condensation du bromure de propyl-magnésium sur l'acénaphtène quinone (Rdt % : 45, F° 173) (37)

Malheureusement le diol XXIX se prête mal à la transposition pinacolique (H_2So_4, CH_3COOH). On obtient un mélange de composés orangés (F° vers 96) difficile à fractionner même par chromatographie. Maxim (37) a considéré qu'il se formait dans ces conditions

---

(36) SCHMIDT et FRIEBERG, Berichte, 1873, 6, 499.

(37) MAXIM, Bull. Soc. Chim. 1929, 45, 1137

le dipropylidène-1,2 acénaphtène (F° = 101). Nous avons réussi à isoler avec un faible rendement (10%) une substance orangée (F° vers 90) encore impure dont le spectre infra-rouge présente une bande C=O nette vers 1.670 cm^{-1} et dont l'analyse révèle la présence d'oxygène.

Dans ces conditions il nous a paru préférable de nous adresser à la mesure des vitesses de coupure par le tétacétate de plomb pour établir la structure du glycol XXIX.

On sait que la vitesse de coupure des glycols cis est de beaucoup supérieure à celle des glycols trans (38). Criegee (38) (31) a examiné le cas des o.diquinols saturés ; il a constaté l'exactitude de cette règle dans la série de l'acénaphtène (37) ; alors que assez inexplicablement la série de la phénanthrène-quinone offre le comportement opposé (31).

Nous avons adopté le mode opératoire suivant : (39)

- 10^{-3} moles environ du glycol saturé XXIX sont mise en solution dans 10 cm3 d'acide acétique.
- on ajoute 10 à 15 cm3 d'une solution environ 0,1 nommale de tétracétate de plomb
- après un repos à température ambiante, variable suivant les essais, on ajoute 20 cm3 de la solution (iodure de potassium 20 g. acétate de sodium 500 g. 1 l. d'eau)
- l'iode libérée est alors titrée par une solution N/10 d'hyposulfite de sodium.

---

(38) R. CRIEGEE, L. KRAFT et B. RA K, Liebigs Ann. Chem. 1933, 507, 159

(39) R. CRIEGEE, Chemische Berichte, 1931, 64, 260

Nous avons ainsi obtenu les taux de coupure suivants en fonction du temps :

T mn	taux de coupure	k 20 mn^{-1} mol L^{-1}
2	34,3	$0,08_7$
4	40,5	$0,10_8$
9	60	$0,07_5$
12	>100	

Au cours d'une étude cinétique sur l'oxydation des acénaphthènediols, Criegee (31) a proposé une équation différentielle, en accord avec l'espérience, de la forme

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)\ (b-x)}{x}$$

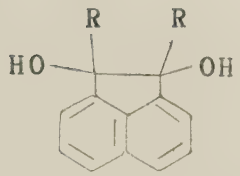
a = concentration en acénaphténe diol disubstitué
b = " " tétracétate de plomb
x = diminution de la concentration en diol

Cette équation après intégration devient

$$kt = \frac{4,6}{b-a} \left[b \log \frac{b-x}{b} - a \log \frac{a-x}{a} \right]$$

Les chiffres que nous avons obtenus précédemment nous ont permi de tirer de cette relation un ordre de grandeur, assez grossier certes, mais suffisemment significatif de la constante de vitesse k 20 de l'oxydation du diol XXIX par le tétracétate de plomb.

Dans le tableau ci-après nous avons comparé les constantes k 20 déterminées par Criegee (31) pour deux acénaphténediols de structure cis et trans avec la moyenne de nos déterminations pour le diol XXIX.



R	k 20 cis	k 20 trans
* H-	120.000	0,03
* CH_3-	28.000	0,06
** CH_3-CH_2-CH_2-		0,09

* (31) ** moyenne des ordres de grandeurs déterminées

De la lecture du tableau précédent il résulte nettement que le dipropyl-1,2 acénaphtène-diol-1,2 XXIX et par conséquent le dipropargyl-1,2 acénaphtènediol-1,2 XXVIII obtenu par propargylation de l'acénaphténequinone ont bien une configuration trans.

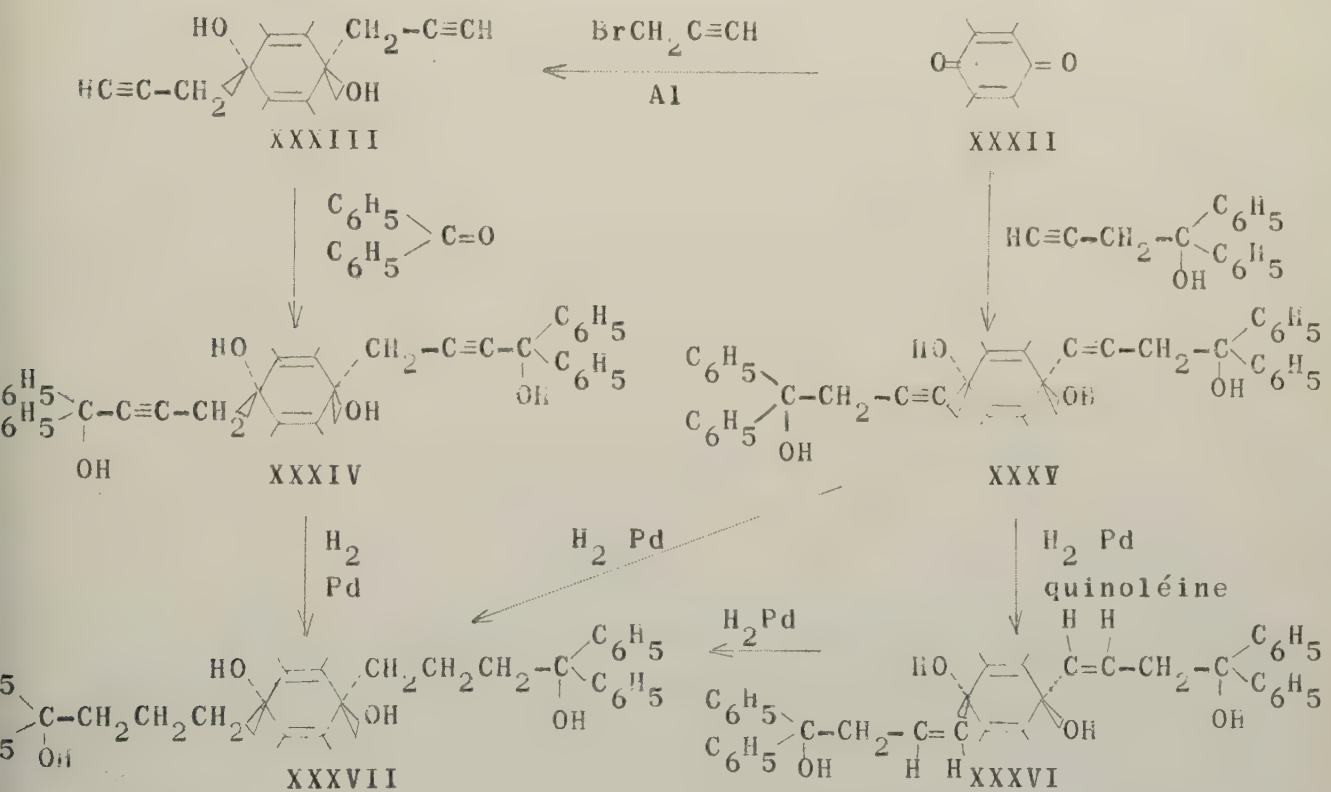
Correlation à partir des diquinols acétyléniques vrais.

Les diquinols qui possèdent dans leur molécule un ou deux hydrogènes acétyléniques, se prêtent aux réactions habituelles des acétyléniques vrais : condensation avec les dérivés carbonylés, réaction de Chodkiewicz... On peut, une fois leur structure établie, fonder sur ces transformation des chaînes latérales ... une méthode de corrélation permettant d'atteindre la configuration de toute une variété de diquinols saturés ou non. Nous illustrerons ces possibilités au moyen de deux exemples.

La condensation sur l'anthraquinone XXXII du diphényl-1,1 butyne-3 ol-1 (au moyen de l'amidure de sodium dans la N.méthylpyrrolidone) fournit le diquinol acétylénique trans XXXV (Rdt % : 77, F°: 172).

Ce dernier peut -être :

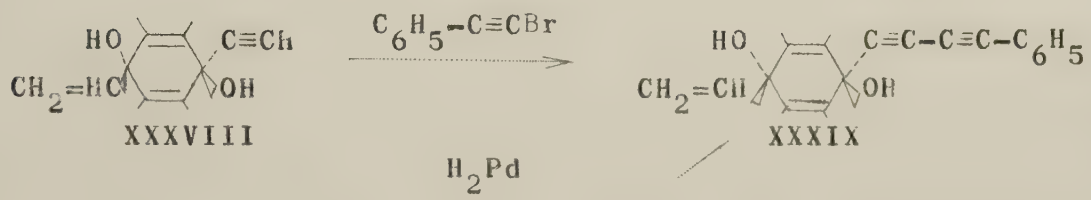
- semi-hydrogéné (Pd/CO_3Ca, quinoléine) en diquinol XXXVI trans (par rapport au noyau) cis (pour les doubles liaisons) (kdt % :98, F° : 168)
- hydrogéné totalement (Pd/CO_3Ca) en diquinol saturé trans XXXVII (Rdt % : 80, F° 160)



D'autre part la condensation de la benzophénone (potasse, N.méthylpyrrolidone, 5°, 30 mn) avec le dipropargyl-9,10 dihydroanthrone diol-9,10 F° : 211 (configuration trans établie au début de ce chapitre) mène à l'acétylénique XXXIV (Rdt % : 70, F° : 143) hydrogénable en saturé XXXVII (Rdt % : 86, F° : 160)

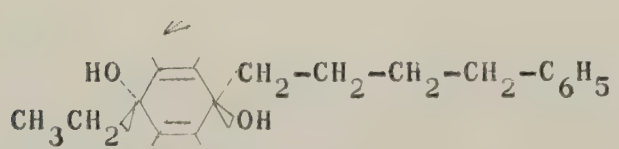
La stéréoisomérie trans des composés XXXI, XXXVI et XXXVII résulte de l'identité des diquinols XXXVII obtenus par les deux méthodes précédentes.

L'éthynyl-9 vinyl-10 dihydranthranediol-9,10, F° : 156 XXXVIII (configuration trans établie au début de ce chapitre) réagit avec le bromophénylacétylène selon la méthode de Chodkiewicz pour fournir le diquinol diacétylénique XXXIX (Rdt % : 85, F :171) hydrogénable en diquinol saturé XXXX (Rdt % 80, F° 148)



XXXVIII

XXXIX



XL

Naturellement les diquinols XXXIX et XXXX conservent la configuration trans de celui XXXVIII de départ.

C O N C L U S I O N

L'action des composés organométalliques non saturés (acétyléniques et propargyliques) sur les quinones et les monoquinols permet d'atteindre, dans presque tous les cas étudiés, les diquinols symétriques ou dissymétriques attendus.

La configuration trans de ces produits (correspondant à une stéréochimie trans de la réaction) paraît être :
- une règle quasi absolue à partir des ortho-quinones.
- une règle très générale à partir des para-quinones.

Dans ce dernier cas des exceptions ont été constatées à plusieurs reprises :
- la propargylation de l'anthraquinone fournit également de l'isomère cis
- dans un travail précédent (13) il a été montré que lors de l'alcynylation de l'anthraquinone, si l'isomére cinétique est toujours le trans, l'isomère thermodynamique paraît être le cis ; ce fait a pu être mis en évidence grâce à la réversibilité bien connue de l'alcynylation.

Naturellement les résultats acquis sont encore fragmentaires; beaucoup de recherches paraissent nécessaires avant de pouvoir établir une théorie générale sur ces phénomènes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les points de fusion décrits dans ce travail ont été pris au banc chauffant Kofler.

Technique générale de semi-hydrogénation et d'hydrogénation des acétyléniques.

On utilise un catalyseur à 0,5% de palladium déposé sur carbonate de calcium à raison de 50 à 100 g. par mole d'acétylénique.

On introduit le catalyseur dans le tétrahydrofuranne anhydre (0,5 l à 1 l/mole) On le réduit au préalable par l'hydrogène.

Ensuite on empoisonne le catalyseur par addition de quinoléine 35 cm3 par mole d'acétylénique).

On ajoute alors le composé acétylénique puis on agite en atmosphère d'hydrogène jusqu'à ce que celui-ci cesse pratiquement d'être absorbé.

On essore le catalyseur, on le lave au tétrahydrofuranne. On évapore le solvant sous vide et on purifie par les méthodes habituelles.

Note : Les hydrogénations totales ont été conduites comme précédemment, en omettant l'addition de quinonéline.

VINYL-10 HYDROXY-10 ANTHRONE $C_{16}H_{12}O_2$

Semi-hydrogénation sur 0,1 mole d'éthynyl-10 hydroxy-10 anthrone.

Recristallisation dans le mélange toluène-essence.

Rdt % : 78,5 F° : 145

Anal :	Calc. %	C : 81,27	H : 5,07
	Tr.	81,43	5,30

STYRYL-10 HYDROXY-10 ANTHRONE $C_{22}H_{16}O_2$

Semi-hydrogénation sur 0,005 mole de phényléthynyl-10 hydroxy-10 anthrone. Recristallisation dans le mélange toluène-essence et ensuite dans l'alcool à 80%.

Rdt % 97,5 F° : 156

Anal. :	Calc. %	C : 84,61	H : 5,13
	Tr.	83,95	5,12

VINYL-10 METHOXY-10 ANTHRONE $C_{17}H_{14}O_2$

Semi-hydrogénation sur 0,02 mole d'éthynyl-10 méthoxy-10 anthrone. Recristallisation dans l'essence et ensuite chromatographie sur alumine dans l'éther.

Rdt % : 90 F° : 86

Anal. :	Calc. %	C : 81,67	H : 5,60
	Tr.	81,43	5,66

STYRYL-10 METHOXY-10 ANTHRONE $C_{23}H_{18}O_2$

Semi-hydrogénation sur 0,005 mole de phényléthynyl-10 méthoxy-10 anthrone. Recristallisation dans le mélange toluène-essence et ensuite chromatographie sur alumine CBL_1 dans l'éther.

Rdt % : 83 F° : 108

Anal.:	Calc.%	C : 84,67	H: 5,52
	Tr.	84,67	5,39

ETHYL-10 HYDROXY-10 ANTHRONE $C_{16}H_{14}O_2$

Hydrogénation totale sur 0,01 mole d'éthynyl-10 hydroxy-10 anthrone. Recristallisation dans cyclohexane et tétrachlorure de carbone (3:1) et ensuite dans l'essence.

Rdt % : 97 F° : 108

Anal. :	Calc. %	C : 80,67	H : 5,88
	Tr.	80,78	6,08

ETHYL-10 METHOXY-10 ANTHRONE $C_{17}H_{16}O_2$

Hydrogénation totale sur 0,002 mole d'éthynyl-10 méthoxy-10 anthrone. Recristallisation dans le mélange toluène-essence, et ensuite chromatographie sur alumine CBL_1 dans l'éther. Recristallisation par dissolution dans l'alcool et reprécipitation par addition d'eau.

Rdt % : 76 F° : 62

Anal. :	Calc. %	C : 80,96	H : 6,31
	Tr.	80,79	6,33

PHENYLETHYL-10 HYDROXY-10 ANTHRONE $C_{22}H_{18}O_2$

Hydrogénation totale sur 0,002 mole d'éthynyl-10 hydroxy-10 anthrone. Recristallisation dans l'alcool éthylique à 80% et chromatographie sur alumine CBL_1 dans le benzène.

Rdt % : 92 F° : 168

Anal.:	Calc. %	C : 84,03	H : 5,74
	Tr.	84,22	5,61

PHENYLETHYL-10 METHOXY-10 ANTHRONE $C_{23}H_{20}O_2$

Hydrogénation totale sur 0,002 mole de phényléthynyl-10 méthoxy-10 anthrone. Recristallisation dans l'éther et ensuite chromatographie sur alumine CBL_1 dans l'éther.

Rdt % : 76 F° 128

Anal.:	Calc.%	C : 84,09	H : 6,09
	Tr.	83,91	6,22

DIVINYL-1,4 DIHYDROBENZENEDIOL-1,4 $C_{10}H_{12}O_2$

Semi-hydrogénation sur 0,01 mole de diéthynyl-1,4 dihydrobenzene-diol-1,4. Recristallisation dans le mélange toluène-essence.

Rdt % : 85 F° : 103

Anal.:	Calc.%	C : 73,18	H : 7,34
	Tr.	73,10	7,98

DIVINYL-9,10 DIHYDROANTHRANEDIOL-9,10 $C_{18}H_{16}O_2$

Semi-hydrogénation sur 0,01 mole de diéthynyl-9,10 dihydro-anthranediol-9,10. Recristallisation dans le diméthyl-formamide, reprécipitation par addition d'eau.

Rdt%: 93 F° : 212

Anal.: Calc. % C : 81,81 H : 6,08
Tr. 82,04 6,29

DISTYRYL-9,10 DIHYDROANTHRANEDIOL-9,10 $C_{30}H_{24}O_2$

Semi-hydrogénation sur 0,005 mole de diphényléthynyl-9,10 dihydroanthranediol-9,10. Recristallisation dans le mélange toluène-essence.

Rdt % : 82 F° : 189

Anal.: Calc.% C : 86,53 H : 5,76
Tr. 86,47 6,02

DIVINYL-9,10 DIHYDROPHENANTHRENEDIOL-9,10 $C_{18}H_{16}O_2$

Semi-hydrogénation sur 0,005 mole de diéthynyl-9,10 dihydrophénanthrenediol-9,10. Recristallisation dans le mélange toluène-essence.

Rdt % : 76 F° : 85

Anal.: Calc. % C : 81,82 H : 6,06
Tr. 79,77 6,05

DIHYDROXY-9,10 BIS(DIPHENYL-4 OL-4 BUTENYL)-9,10 ANTHRACENE

$C_{46}H_{40}O_4$

Semi-hydrogénation sur 0,005 mole de dihydroxy-9,10 bis (diphényl-4 ol-4 butynyl)-9,10 anthracène. Recristallisation dans le mélange tétrachlorure de carbone-cyclohexane.

Rdt % : 98 F° : 168

Anal. : Calc. % C : 84,14 H : 6,09
Tr. 83,98 5,95

BIS (DIPARA ETHOXYPHENYL-3,3 PROPYNE-1 OL-3)YL -1,4 BENZENE

$C_{40}H_{34}O_6$

On mélange 0,215 g (0,0025 mole) de diéthynylbenzène, 2,5 cm3 de diméthylformamide, 1,22 g (0,005 mole) de di p.p'méthoxybenzophénone et on refroidi à -40°. On ajoute 1,25 g. de potasse sèche. On agite dans un bain à 0° pendant 10 minutes. Tout se prend en masse en ce temps. On hydrolyse par l'eau-glacée. On extrait à l'éther, qu'on remplace par le mélange essence-toluène. On recristallise le produit obtenu dans l'acétone qu'on remplace par le toluène.

Rdt % : 98 F° : 176

Anal.: Calc. % C : 78,68 H : 5,57
Tr. 78,73 5,59

BIS (METHYL-3 BUTYNE-1 OL-3)YL -1,4 BENZENE $C_{16}H_{18}O_2$

Même mode opératoire. On emploie 0,215 g. (0,0025 mole) de diéthynylbenzène, 0,5 cm3 d'acétone, 2,5 cm3 de N-méthylpyrrolidone et 1,25 g. de potasse sèche. On essore le produit obtenu, qu'on lave à l'eau et au mélange benzène-cyclohexane. Recristallisation dans le mélange chloroforme-essence.

Rdt % : 97 F° : 163

Anal.: Calc. % C : 79,33 H : 7,43
Tr. 79,07 7,50

BIS (METHYL-3 BUTYNE-1 OL-3)YL -9,10 ANTHRACENE

$C_{24}H_{22}O_2$

Même mode opératoire : On emploie 0,562 g. (0,0025 mole) de diéthynylanthracène, 0,5 cm3 d'acétone, 2,5 cm3 de tétrahydrofuranne-anhydre, 1.25 g. de potasse sèche. On extrait le produit obtenu à l'éther tétrahydrofuranne qu'on remplace par le mélange toluène-essence. Recristallisation dans le mélange tétrahydrofuranne-essence.

Rdt % : 96 F° : 217

Anal. : Calc.% C : 84,21 H : 6,43
84,08 6,54

CIS-BIS (DIPARAMETHOXYPHENYL-3,3 PROPENE-1 OL-3)YL -1,4 BENZENE

$C_{40}H_{38}O_6$

Semi-hydrogénation sur 0,001 mold de bis (diparaméthoxy-phényl-3,3 propyne-1 ol-3) yl -1,4 benzène. Recristallisation dans le mélange toluène-essence (1:1) et ensuite dans l'éthanol.

Rdt % : 98 F° : 146

Anal : Calc. % C : 78,17 H : 6,19
Tr. 78,04 6,21

CIS-BIS (DIMETHYL-3,3 BUTENE-1 OL-3)YL -9,10 ANTHRACENE

$C_{24}H_{26}O_2$

Semi-hydrogénation sur 0,001 mole de bis (méthyl-3 butyne-1 ol)yl -9,10 anthracène. Recristallisation dans le mélange toluène-essence (1 : 1).

Rdt % : 98 F° : 186

Anal.: Calc. % C : 83,23 H : 7,51
Tr. 83,65 7,53

CIS-BIS (DIPHENYL-3,3 PROPENE-1 OL-3)YL -9,10 ANTHRACENE

$C_{44}H_{34}O_2$

Semi-hydrogénation sur 0,0005 mole de bis (diphényl-3,3 prppyne-1 ol-3)yl -9,10 anthracène. Recristallisation dans le mélange toluène-essence (1 : 1).

Rdt % : 88 F° : 305

Anal.: Calc. % C : 88,88 H : 5,72
Tr. 88,41 5,79

CIS-BIS (DIPARAMETHOXYPHENYL-3,3 PROPENE-1 OL-3)YL -9,10 ANTHRACENE

$C_{48}H_{42}O_6$

Semi-hydrogénation sur 0,001 mole de bis (diparaméthoxy-phényl -3,3 propyne-1 ol-3)yl -9,10 anthracène. Recristallisation dans l'essence.

Rdt % : 94 F° : 252

Anal.: Calc. % C:80,67 H : 5,88
Tr. 80,67 6,41

CIS-BIS [(BIPHENYLENE-1,1 PROPENE-2 OL-1)YL-3] -9,10 DIHYDRANTHRACENE

$C_{14}H_{30}O_2$

Semi-hydrogénation sur 0,586 g. (0,001 mole) de bis [(biphénylène-1,1 propyne-2 ol-1)yl-3] -9,10 dihydroanthracène. Recristallisation dans le mélange toluène-essence.

Rdt % : 90 F° : 296

Anal.: Calc.% C : 89,49 H : 5,08
Tr. 87,12 4,85 (produit solvaté)

Technique générale de semi-réduction par le tétrahydruroaluminate de lithium.

On met en suspension dans le tétrahydrofuranne le tétrahydruroaluminate de lithium (à raison de 3 moles par triple liaison) puis on additionne le diol acétylénique.

Après ébullition à reflux pendant quatre heures on hydrolyse par le tétrahydrofuranne humide. On essore l'alumine, on le lave au tétrahydrofuranne. Après évaporation du solvant on laisse cristalliser le glycol éthylénique trans obtenu. On purifie par les méthodes habituelles.

TRANS-BIS [(DIPARAMETHOXYPHENYL-3,3 PROPENE-1 OL-3)YL] -1,4 BENZENE

$C_{40}H_{38}O_6$

Semi-réduction sur 0,305 g. (0,0005 mole) de bis [(diparaméthoxyphényl-3,3 propyne-1 ol-3)yl] -1,4 benzène, dans 10 cm3 de tétrahydrofuranne et 0,114 g. de tétrahydruraluminate de lithium. Recristallisation dans le mélange toluène-essence.

Rdt%: 80 F° 126

Anal.: Calc. % C : 78,17 H : 6,19
Tr. 77,71 6,95

TRANS-BIS [(DIMETHYL-3,3 BUTENE-1 OL-3)YL] -9,10 ANTHRACENE

$C_{24}H_{26}O_2$

Semi-réduction sur 0,171 g. (0,0005 mole) de bis [(diméthyl-3,3 propyne-1 ol-3)yl] -9,10 anthracène, dans 10 cm3 de tétrahydrofuranne anhydre et 0,114 g. de tétrahydruroaluminate de lithium. Recristallisation dans le mélange toluène-éther de pétrole.

Rdt % : 80 F° :106

Anal.: Calc. % C : 83,23 H : 7,51
Tr. 83,22 7,74

TRANS-BIS [(DIPHENYL-3,3 PROPENE-1 OL-3)YL] -9,10 ANTHRACENE

$C_{44}H_{23}O_2$

Semi-réduction sur 0,590 g. (0,001 mole) de bis [(diphényl-3,3 propyne-1 ol-3)yl] -9,10 anthracène, dans 15 cm3 de tétrahydrofuranne anhydre et 0,228 g. de tétrahydruroaluminate de lithium. Recristallisation dans le mélange toluène-essence.

Rdt % : 88 F° : 244

Anal.: Calc. % C : 88,41 H : 5,72
Tr. : 88,64 : 5,16

TRANS-BIS [(BIPHENYLENE-1,1 PROPENE-2 OL-1)YL-3] -9,10 DIHYDRO-ANTHRACENE

$C_{44}H_{30}O_2$

Semi-réduction sur 0,586 g. (0,001 mole de bis [(biphénylène-1,1 propyne-2 ol-1)yl-3] -9,10 dihydroanthracène, dans 15 cm3 de tétrahydrofuranne anhydre et 0,228 g. de tétrahydruroaluminate de lithium. Recristallisation dans le mélange toluène-essence.

Rdt%: 85 F° : 164

Anal. Calc. % C : 89,49 H : 5,08
Tr. 87,13 5,19 (produit solvaté)

VINYL-9 ETHYNYL-10 DIHYDROANTHRANEDIOL-9,10

$C_{1}H_{14}O_2$

On dissout 11,8 g. (0,05 mole) de vinyl-10 hydroxy-10 anthrone dans 25 cm3 de N.méthylpyrrolidone et on refroidit à 0°. On ajoute petit à petit 24 g. de potasse sèche en poudre, tout

en faisant passer un courant d'acétylène. On laisse la température monter à 10 ° au maximum et l'on continue l'agitation pendant une heure et demie tout en maintenant le courant d'acétylène. On hydrolyse au chlorure d'ammonium glacé, on essore 3,5 g. de vinyl-10 hydroxy-10 anthrone insoluble n'ayant pas réagi. On extrait la solution mère à l'éther et au tétrahydrofuranne qu'on lave à l'eau. On sèche la solution étherée sur carbonate de potassium, on chasse l'éther sous vide. Recristallisation dans le mélange benzène-essence.

Rdt % : 62 F° : 156

Anal.: Calc. % C : 82,51 H : 5,34
Tr. 82,50 5,36

PHENYLETHYNYL-9 VINYL-10 DIHYDROANTHRANEDIOL-9,10

$C_{24}H_{18}O_2$

On met 2,36 g. (0,01 mole) de vinyl-10 hydroxy-10 anthrone, 1,5 cm3 (0,01 mole) de phénylacétylène dans 5 cm3 de N-méthylpyrrolidone et on refroidit au bain de glace. On y ajoute 5 g. de potasse sèche, en veillant à ce que la température ne dépasse pas 20°. Après 5 minutes d'agitation le mélange réactionnel, fluide d'abord, devient rouge, et s'épaissit un peu. On hydrolyse à la glace et extrait à l'éther qu'on lave à l'eau et au chlorure d'ammonium. A l'évaporation de l'éther, le résidu cristallise. Il est repris par 5 cm3 de tétrachlorure de carbone et 10 cm3 de cyclohexane à l'ébullition. On essore 2,8 g. d'un produit fondant vers 120° pour refondre vers 140°. On recristallise dans 10 cm3 de benzène, où l'on ajoute 15 cm3 d'essence.

Rdt % : 83 F° : 143

Anal.: Calc. % C : 85,21 H : 5,33
Tr. 85,15 5,64

[(DIPHENYL-3,3 PROPYNYL-3)YL] -9 VINYL-10 ANTHRACENE

$C_{31}H_{22}O$

On dissout 1,14 (0,005 mole) d'éthynyl-9 vinyl-10 anthracène et 0,91 g. (0,005 mole) de benzophénone dans 5 cm3 de tétrahydrofuranne anhydre. On y ajoute petit à petit 2,4 g. de potasse sèche en veillant à ce que la température ne dépasse pas 20° et l'on continue l'agitation pendant une demi-heure. On hydrolyse au chlorure d'ammonium glacé et extrait à l'éther qu'on lave à l'eau. On chasse l'éther sous vide et on recristallise le produit obtenu dans le mélange éther de pétrole-essence.

Rdt%: 97 F°: 70

Anal.: Calc. % C : 90,73 H : 5,36
Tr. 88,97 5,48

VINYL-9 PHENYLBUTADINYL-10 DIHYDROXY-9,10 DIVINYLANTHRACENE.

$C_{26}H_{18}O_2$

Dans un récipient muni d'un agitateur on introduit 2,62 g. (0,01 mole) de vinyl-9 éthynyl-10 dihydroanthranediol-9,10 2,8 cm3 d'éthylamine en solution aqueuse à 33%, 25 mg de chlorure cuivreux et 50 mg. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 10 cm3 de diméthylformamide. Après homogénéisation et refroidissement au bain de glace; on ajoute goutte à goutte 1,8 g. (0,01 mole) de bromophénylacétylène dans 5 cm3 de diméthylformamide. L'introduction totale dure 15 à 30 minutes, après cessation de l'effet thermique, on ajoute pour détruire l'excès du composés cuivreux 0,1 g. de cyanure de potassium. On ajoute l'eau, on extrait à l'éther qu'on lave à l'eau. On chasse le solvant et on recristallise le produit obtenu dans le mélange cyclohexane-tétrachlorure de carbone.

Rdt % : 81,5 F° : 171.

Anal. :	Calc. %	C : 86,19	H : 4,97
	Tr.	85,07	5,11

Technique générale pour la préparation des arènes non saturés.

On dissout les produits à aromatiser dans le tétrahydrofuranne ou dans le méthanol suivant les cas (2 litres/mole) et on y introduit le chlorure stanneux (2,5-3 N environ à raison de 1,5 cm3 par 0,001 mole de produit) en solution hydroacétique (en présence d'un acide fort).

On agite fortement à température ambiante jusqu'à ce que l'effet thermique soit terminé.

Après refroidissement le produit précipite. Il est essoré, lavé au méthanol à 60% et séché.

Recristallisation dans les solvants habituels.

DIVINYL-9,10 ANTHRACENE $C_{18}H_{14}$

On dissout 1,32 g. (0,005 mole) de divinyl-9,10 dihydroanthranediol-9,10 dans 5 cm3 de tétrahydrofuranne et 5 cm3 de méthanol et on y introduit 7,5 cm3 de chlorure stanneux dissous dans l'acide sulfurique (environ 3 N). On agite fortement et on maintient entre 15 et 30°. On prolonge l'agitation pendant 30 minutes. Le produit cristallisé est essoré et lavé au méthanol à 75% et séché. Recristallisation dans l'éther-essence.

Rdt % : 93 F° : 141

Anal. : Calc.% C : 93,92 H : 6,08
Tr. 93,54 6,27

TRANS-DISTYRYL-9,10 ANTHRACENE $C_{30}H_{22}$

On dissout 0,832 g. (0,002 mole) de distyryl-9,10 dihydroanthranediol-9,10 dans le mélange de 3 cm3 de méthanol et 3cm3 de tétrahydrofuranne et on y introduit 3 cm3 de chlorure stanneux dissous dans l'acide acétique. On agite fortement et on maintient entre 15 et 25 °. Le produit cristallisé (jaune) est essoré et lavé au méthanol à 60%. Recristallisation dans le benzène.

Rdt % : 80 F°: 196 (2) F°:194-195 (sans précision d'isomérie)

Anal.: Calc.% C : 94,24 H : 5,76
Tr. : 93,89 : 5,14

CIS-DISTYRYL-9,10 ANTHRACENE $C_{30}H_{22}$

Semi-hydrogénation catalytique $Pd/CaCo_3$ sur 0,378 g. (0,001 mole) de diphényl-éthynyl-9,10 anthracène. Recristallisation dans le mélange toluène-essence.

Rdt % : 90 F° : 202 (2) F°:201-202 (sans précision d'isomérie)

ETHYNYL-9 VINYL-10 ANTHRACENE $C_{16}H_{12}$

7,5 cm3 de chlorure stanneux, environ 2,5 N, est introduit lentement dans un mélange, contenant 1,33 g. (0,005 mole) d'ethynyl-9 vinyl-10 dihydranthranediol-9,10 dans 10 cm3 de méthanol. On agite fortement et on maintient entre 15 et 20°. On prolonge l'agitation jusqu'à ce que l'effet thermique soit terminé, environ 15 minutes au total. Le produit cristallisé (orangé) est essoré et lavé au méthanol à 60% et séché. Le produit brut est recristallisé dans le benzène et ensuite chromatographié sur alumine CBLo dans le benzène. Après évaporation à sec du solvant sous vide à température ambiante on obtient 1,28 g. de produit.

Rdt %: 91 F° : 108

Anal. : Calc. % C : 94,74 H : 5,26
Tr. 94,30 5,46

Dosage d'acétylénique vrai : 98% par la méthode de Marszak.

PHENYLETHYNYL-9 VINYL-10 ANTHRACENE $C_{24}H_{16}$

On dissout 1,69 g. (0,005 mole) de phényléthynyl-9 vinyl-10 dihydroanthranediol-9,10 dans 10 cm3 de méthanol et on y introduit 7,5 cm3 de chlorure stanneux (2,5 N environ). On agite fortement et maintient entre 15 et 20°. On prolonge l'agitation jusqu'à ce que l'effet thermique soit terminé (environ 10 minutes). Le produit obtenu est essoré et lavé au méthanol à 60% et séché. Le produit est dissous dans le benzène à froid et on chromatographie sur colonne d'alumine CBLo. Après évaporation à sec du benzène on obtient des cristaux orangés.

Rdt % : quantitatif F°:109

Anal.:	Calc.%	C : 94,74	H : 5,26
	Tr.	94,48	5,56

VINYL-9 PHENYLBUTADYINYL-10 ANTHRACENE $C_{26}H_{16}$

On dissout 0,724 g. (0.002 mole) de vinyl-9 phényl-butadiynyl-10 dihydroxy-9,10 dihydroanthracène dans 4 cm3 de méthanol et on y introduit 3 cm3 de chlorure stanneux (2,5 N environ) dissous dans l'acide acétique . On agite fortement pendant 15 minutes à température ambiante. Le produit obtenu (rouge) est essoré et lavé au méthanol à 60% et séché. Le produit est dissous dans le chlorforme à froid et on chromatographie sur colonne d'alumine CBLo. Après évaporation à sec du solvant on obtient 0,535 g. de produit.

Rdt%: 81 F° : 151

Anal.:	Calc. %	C : 95,12	H : 4,88
	Tr.	94,47	5,07

VINYL-9 DIHYDRO-9,10 ANTHRANEDIOL-9,10 $C_{16}H_{14}O_2$

On dissout 12,4 g. (0,05 mole) de vinyl-10 hydroxy-10 anthrone dans 50 cm3 de tétrahydrofuranne anhydre et on refroidit à -30°. On agite fortement et on introduit 0,8 g. de tétrahydruro aluminate de lithium, avec précaution. A ce moment la température monte à -10°. On prolonge l'agitation jusqu'à ce que l'effet thermique soit terminé. Après refroidissement à -40° on verse sur de l'eau glacée acidulée et on ajoute de l'éther. On essore l'oxyde d'aluminium puis on extrait le produit à l'éther et on le lave à l'eau. La solution éthérée est évaporée à sec. On obtient le produit stable blanc. Recristallisation dans un mélange benzène-essence.

Rdt % : 54,5 F° : 128

Anal.:	Calc.%	C : 80,67	H : 5,88
	Tr.	80,73	6,03

VINYL-9 DIMETHOXY-9,10 ANTHRANEDIOL-9,10 $C_{18}H_{18}O_2$

On dissout 1,5 cm3 de sulfate de méthyle dans 5 cm3 d'éther anhydre et on introduit 1,5 g. de potasse sèche à la température de 5°. Ensuite on ajoute 1,19, g. (0,005 mole) de vinyl-9 dihydro-9,10 anthranediol-9,10 en agitant et en maintenant à la température de 18-20°. On prolonge l'agitation jusqu'à ce que l'effet thermique soitterminé. Ensuite on verse sur de l'eau glacée et on extrait à l'éther. La solution étherée est évaporée à sec. On obtient un produit stable orangé-clair, qui est recristallisé dans le mélange benzène-ether de pétrole et précipité par addition d'alcool méthylique.

Rdt % : 80 F°: 138

Anal.: Calc.% C : 81,20 H : 6,77
Tr. : 80,39 : 6,13

METHOXY-9 VINYL-10 ANTHRACENE $C_{17}H_{14}O$

On dissout 0,266 g (0,001 mole) de vinyl-9 diméthoxy-9,10 anthranediol-9,10 dans 10 cm3 d'éther et on ajoute 2-3 gouttes d'acide chhorhydrique concentré à la température de 20°. On observe alors un effet thermique de 10°. Le produit est retrouvé cristallisé dans le milieu réactionnel après un stage de 2 à 3 jours au réfrigérateur. On le recristallise dans un mélange benzène-éther de pétrole, et ensuite on chromatographie sur alumine CBL_1 dans le benzène. Fluorescence : verte intense

Rdt%: 90 F° : 192

Anal.: Calc.% C : 87,18 H : 5,98
Tr. 86,97 6,13

CHAPITRE II

PROPARGYL-9 OL-9 ONE-10 PHENANTHRENE $C_{17}H_{12}O_2$

Dans un ballon à trois cols muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome on introduit 5,2 g. (0,025 mole) de phénanthrènequinone dans 12,5 cm3 de tétrahydrofuranne anhydre (0,5 l/mole) et on refroidit à -30°. On agite fortement et on ajoute goutte à goutte 30 cm3 (0,05 mole) de bromure de propargyl-aluminium en solution éthérée. La température monte à -10°. On prolonge l'agitation jusqu'à ce que l'effet thermique soit terminé, (environ 30 minutes). On hydrolyse au mélange eau-glace et ammoniaque. On extrait à l'éther et on lave à l'eau. On évapore l'éther qu'on remplace par de l'alcool éthylique à 80%. On essore la phénantrhènequinone qui n'a pas réagi (10 %). Après évaporation d'alcool on obtient le produit qu'on recristallise dans un mélange cyclohexane-tétrachlorure de carbone.

Rdt % : 86 F° : 95

Anal.:	Calc. %	C : 82,26	H : 4,84
	Tr.	82,40	4,94

Dosage d'acétylénique vrai par l'iodomercurate de potassium 99% (40)

DIPROPARGYL -9,10 DIHYDROPHENANTHRENEDIOL-9,10

$C_{20}H_{18}O_2$

On emploie 2,43 g. (0,1atome) de magnésium, 9 cm3 de bromure de propargyle et 15 cm3 d'éther anhydre. On introduit 10,4 g. (0,05 mole) de phénanthrenequinone dans 100 cm3 de tétrahydrofuranne anhydre en agitant. Température initiale -30°. Durée de la réaction 1 heure. Température finale + 20°. On hydrolyse au mélange eau-glace et chlorure d'ammonium. On extrait à l'éther et on lave à l'eau. On essore la phénanthrènequinone (45%) qui n'a pas réagi. Après évaporation de l'éther, on dissout le produit obtenu dans l'alcool à 95% et on essore le monoquinol (15%) F° : 95. On évapore l'alcool à sec et on obtient le diquinol qu'on recristallise dans un mélange cyclohexane tétrachlorure de carbone.

Rdt % : 35 F ° : 162

Anal. :	Calc. %	C : 83,33	H / 5,55
	Tr.	83,12	5,85

Dosage d'acétylénique vrai par l'iodomercurate de potassium 97% (40)

(40) S. PREVOST, W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, Bull. Soc. Chim. 1960, 1742

DI(PHENYL-1,2)PENTYNE-4 OL-2 ONE-1

$C_{17}H_{14}O_2$

Même mode opératoire que ci-dessus. On emploie 10,5 g. (0,05 mole) de benzile dans 25 cm3(de tétrahydrofuranne anhydre (0,5 l/mole) et 60 cm3 (0,1 mole) de bromure de propargyl-aluminium.) Température initiale -30°. Durée de la réaction 30 minutes, Température finale -5°. On hydrolyse avec un mélange eau glacée + ammoniaque. On extrait à l'éther et on lave à l'eau. Après évaporation de l'éther et recristallisation dans l'alcool à 80 % on récupère le benzile (14%) qui n'a pas réagi. L'α-cétol obtenu est recristallisé dans un mélange cyclohexane - tétrachlorure de carbone.

Rdt % : 72 F° : 101

Anal.:	Calc. %	C : 81,60	H : 5,60
	Tr.	81,45	5,68

Dosage d'acétylénique vrai.:

a) avec le nitrate d'argent 99,5 % (41)
b) par la méthode de Marszak 98,5 % (42)

DI PHENYL-4,5 OCTADIYNE-1,7 DIOL-4,5

$C_{20}H_{16}O_2$

On emploie 2,43 g. (0,1 atome) de magnésium, 9 cm3 de bromure de propargyle et 15 cm3 d'éther anhydre. On introduit 10,5 g. (0,05 mole) de benzile dans 50 cm3 de tétrahydrofuranne anhydre en agitant. Température initiale -20°. Durée de la réaction 2 heures. Température finale + 10°. Après les traitements habituels on récupère le benzile (45%) qui n'a pas réagi. La séparation des produits du mélange reactionnel est faite au moyen d'alcool à 80% comme pour la phénanthrènequinone. On a isolé 15% de α-cétol. F° : 101 et 35% du glycol. Recristallisation dans un mélange cyclohexane-tétrachlorure de carbone.

Rdt % : 35 F° : 225

Anal.:	Calc. %	C : 80,53	H : 8,73
	Tr.	80,63	9,15

Dosage d'acétylénique vrai par l'iodure de potassium 95 % (40)

---

(41) R.A. RAPHAEL, Acetylenic compounds in organic chemistry, Butterworths, Londres, 1955, . . 207.

(42) J. MARSZAK et M. KOULKES, Bull. Soc. Chim. 1950, p. 364.

DIPROPARGYL-1,2 ACENAPHTENEDIOL-1,2

$C_{18}H_{14}O_2$

On emploie 9,1 g. (0,05 mole) d' acénaphtènequinone dans 25 cm3 de tétrahydrofuranne anhydre et 60 cm3 (0,1 mole) de bromure de propargyl-aluminium. Température initiale -30°, finale + 20°. La durée de la réaction est de 30 mn. Après les traitements habituels on récupère (12 %) de l'acénaphtènequinone et on obtient le diquinol brut. Recristallisation dans un mélange cyclohexane-tétrachlorure de carbone.

Rdt % : 85 F° : 176

Anal.:	Calc. %	C : 82,44	H : 5,34
	Tr.	82,10	5,34

Dosage d'acétylénique vrai :

a) par l'iodomercurate de potassium 98% (40)
b) avec le nitrate d'argent 99 % (41)

CIS et TRANS DIPROPARGYL-9,10 DIHYDROANTHRANEDIOL-9,10

$C_{20}H_{16}O_2$

On emploie 10,4 g. (0,05 mole) d'anthraquinone dans 25 cm3 de tétrahydrofuranne anhydre et 60 cm3 (0,1 mole) de bromure de propargyl-aluminium. Température initiale -30°. Durée de la réaction 30 mn. Température finale -10°. On hydrolyse avec un mélange eau-glace et ammoniaque. On extrait à l'éther et on lave à l'eau. On essore l'anthraquinone (42%) qui n'a pas réagi . On évapore l'éther et on dissout le produit obtenu dans 30 cm3 d'alcool à 95% et par addition de 10cm3 d'eau, on fait précipiter le diol fondant à 211°. Après évaporation de la solution alcoolique mère le diquinol cis est recristallisé dans le mélange benzène-essence (1:1)

isomère trans Rdt % : 15 F° : 211

Anal.	Anal: Calc.%	C.: 83,33	H : 5,56
	Tr.	82,70	5,52

Dosage d'acétylénique vrai par la méthode de Marszak 98,5 % (42)

isomère cis Rdt % : 35 F° : 164

Anal.:	Calc. %	C: 83,33	H : 5,56
		83,13	5,49

Dosage d'acétylénique vrai par la méthode de Marzak 99 % (42)

PROPARGYL-9 HYDROXY-9 DIHYDRO-9,10 ANTHRACENE

$C_{17}H_{12}O_2$

On dissout 9,6 g. (0,05 mole) d'anthrone dans 30 cm3 de tétrahydrofuranne anhydre et après refroidissement à -10° on introduit 30 cm3 de bromure de propargyl-aluminium en agitant. Après agitation pendant 1 heure on hydrolyse avec un mélange eau glacée et ammoniaque. On extrait à l'éther et on lave à l'eau. On chasse l'éther et on recristallise le produit obtenu dans l'alcool à 80%. Ensuite le produit est chromatographié sur alumine CBL_0, on élue à l'éther. On obtient des cristaux incolores.

Rdt % : 91 F° : 85

Anal.:	Calc. %	C : 82,26	H : 4,84
	Tr.	81,44	5,39

Dosage d'acétylénique vrai avec le nitrate d'argent 99,5% (41)

PROPARGYL-9 ANTHRACENE

$C_{17}H_{12}$

On dissout 19,4 g. (0,1 mole) d'anthrone dans 50 cm3 de tétrahydrofuranne anhydre et après refroidissement à -30° on introduit en agitant 60 cm3 (0,1 mole) de bromure de propargyl-aluminium en solution éthérée. La coloration jaune de la solution vire au vert. Température initiale -30°. Température finale après 1 heure :-10°. On hydrolyse avec un mélange eau glacée et ammoniaque. On extrait à l'éther et on lave à l'eau. Après évaporation du solvant on dissou le produit huileux dans de l'alcool éthylique à 80 %. On essore l'anthrone (12%) qui n'a pas réagi . On ajoute au filtrat alcoolique (solution mère) 3-4 cm3 d'acide chlorhydrique concentré et on fait précipiter le produit jaune brun. Le produit est chromatographié sur alumine CBl_1. On élue au benzène.

Rdt % : 81 F° : 124

Anal. :	Calc. %	C : 94,44	H. 5,55
	Tr.	94,27	5,71

Dosage d'acétylénique vrai par l'iodomercurate de potassium 98% (40)

PROPYNYL-9 ANTHRACENE

$C_{17}H_{12}$

On dissout 4,32 g (0,02 mole) de propargylanthracène dans 10 cm3 de tétrahydrofuranne anhydre (0,5 l/mole) on ajoute 2 g. de potasse sèche (environ deux moles par mole) et on fait bouillir pendant cinq minutes en agitant. On ajoute quelques cm3 d'eau jusqu'à disparition de la potasse. On extrait à l'éther, on lave à l'eau et on chasse le solvant. Recristallisation dans le benzène.

On obtient des cristaux brun-orangé présentant en solution benzénique une fluorescence intense violette.

Rdt % : 99 F° : 130

Anal. : Calc. % C : 94,44 H : 5,55
Tr. 94,58 5,45

[(PHENYL-1 PENTADIYNE-1,3)YL-5] -9 ANTHRACENE

$C_{25}H_{16}$

Dans un ballon à trois cols muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre on introduit : 4,32 g. (0,02 mole) de propargyl-9 anthracène, 20 cm3 de diméthylformamide, 3,6 cm3 d'éthylamine en solution aqueuse à 33%, 40 mg de chlorure cuivreux et 100 mg de chlorydrate d'hydroxylamine. Après homogénéisation et refroidissement au bain glacé , on ajoute goutte à goutte 3,5 cm3 de bromophénylacétyléne dans 5 cm3 de diméthylformamide. L'introduction totale dure 30 minutes. Température finale 30°. Ensuite on ajoute pour détruire l'excès de composé cuivreux 0,2 g. de cyanure de potassium. On ajoute l'eau, on extrait à l'éther qu'on lave à l'eau. On chasse le solvant et on recristallise le produit obtenu dans un mélange benzène-éther de pétrole. Le produit est chromatographié sur alumine CBL$_0$, On élue au benzène. Le carbure jaune obtenu, doué d'une fluorescence vert clair est sensible à la lumière.

Rdt % : 80 F° : 173

Anal.: Calc. % C : 95,32 H : 4,71
Tr. 95,46 5,22

[(PHENYL-5 PENTADIYNE-1,3)YL-1] -9 ANTHRACENE

$C_{25}H_{16}$

On dissout 3,36 g. (0,01 mole) de [(Phényl-1 pentidiyne-1,3) yl] -9 anthracène dans 50 cm3 de benzène anhydre et on met sur une colonne d'alumine CBT$_0$ (20 g. d'alumine pour 1 g. de produit). Après un repos de 15 heures à l'obscurité il se produit une transposition: la coloration jaune du produit de départ vire au rouge. On chromatographie et on lave au mélange benzène-éther (1 : 1). Après évaporation à sec des solvants à température ambiante on obtient des cristaux rouges doués d'une fluorescence intense bleue. Le produit est peu sensible à la lumière.

Rdt % : 50 F° : 130

Anal.: Calc. % C : 94,93 H : 5,07
94,90 5,23

C H A P I T R E III

CIS-DIPROPYL-9,10 DIHYDROANTHRANEDIOL-9,10

$C_{20}H_{24}O_2$

Hydrogénation totale sur 5,76 g. (0,02 mole) de di [(propyne-2)-yl]-9,10 dihydroanthranediol-9,10 (F° : 164) dans 60 cm3 de tétrahydrofuranne anhydre. On essore le catalyseur, on le lave au tétrahydrofuranne, on évapore le solvant qu'on remplace par du toluène et on précipite par addition d'essence à chaud. Le produit obtenu est recristallisé dans le mélange acétone-toluène et précipité à l'essence.

Rdt % : 83 F° : 165 (13) (F° : 165)

Anal.:	Calc. %	C : 81,08	H : 8;02
	Tr.	81,41	7,49

TRANS-DIPROPYL-9,10 DIHYDROANTHRANEDIOL-9,10

$C_{20}H_{24}O_2$

Hydrogénation totale sur 0,296 g. (0,001 mole) de di [(propyne-2)-yl]-9,10 dihydroanthranediol-9,10 (F° : 211) dans 5 cm3 de tétrahydrofuranne. Recristallisation dans un mélange toluène-essence.

Rdt % : 89 F° : 179 (13) (F° : 179)

DIPROPYL-9,10 ANTHRACENE

$C_{20}H_{22}$

On dissout 2,96 g. (0,01 mole) de dipropyl-9,10 dihydroanthranediol-9,10 (F° : 165) dans le mélange de tétrahydrofuranne et éthanol et on y introduit 15 cm3 de chlorure stanneux dissous dans l'acide chlorhydrique à 50%. On agite fortement et on chauffe à ébullition pendant cinq minutes. On précipite le produit incolore qu'on essore et on lave avec de l'éthanol à 75% et enfin avec de l'éthanol à 95 %. Le produit obtenu est recristallisé dans le mélange benzène-éther de pétrole. Solution benzénique : fluorescence bleu-violet.

Rdt % : 70 F° : 142

Anal.	Calc. %	C : 91,60	H : 8,40
	Tr.	90,98	8,71

PHOTOOXYDE DE DIPROPYL-9,10 ANTHRACENE

$C_{20}H_{22}O_2$

Une solutions de 0,5 g. de dipropyl-9,10 anthracène dans 500 cm3 de sulfure de carbone est irradiée au soleil pendant six heures à la température ambiante. On arrête l'irradiation lorsqu'une prise d'essai, évaporée à sec, puis redissoute dans le benzène n'a plus la fluorescence violette. On évapore le solvant sous vide à température ambiante. Les cristaux obtenus sont recristallisés dans l'éther à froid, on évapore sous vide.

Rdt % : 78 F° : 132

Anal.: Calc. % C : 81,64 H : 7,49
Tr. 81,24 7,52

CIS-DIPROPYL-9,10 DIHYDROANTHRANEDIOL-9,10

$C_{20}H_{24}O_2$

On dissout 200 mg de photooxyde de dipropyl-9,10 anthracène dans 50 cm3 de tétrahydrofuranne anhydre et on ajoute en agitant pendant 10 minutes par petites portions, 400 mg. de tétrahydruroaluminate de lithium en maintenant la température à -30°. On agite pendant deux heures à température ambiante. Après refroidissement à -30° on verse sur un mélange d'eau glacée et d'acide chlorhydrique et on ajoute de l'éther. On essore l'oxyde d'aluminium, puis on extrait le produit à l'éther et on lave à l'eau. La solution étherée est évaporée à sec sous vide à température ambiante. Les cristaux obtenus sont recristallisés dans un mélange benzène-éther de pétrole.

Rdt % : 75 F° : 164

Le point de fusion de mélange avec le produit obtenu par hydrogénation totale du cis-dipropargyl-9,10 dihydroanthranediol-9,10 ne donne aucun abaissement de température.

DIETHYL-9,10 DIHYDROANTHRANEDIOL-9,10 $C_{18}H_{20}O_2$

a) même mode opératoire que pour les hydrogénations complètes. Hydrogénation sur 0,002 mole de divinyl-9,10 dihydroanthranediol-9,10. Recristallisation dans un mélange toluène-essence.

Rdt % : 86 F° : 176 (13) (F° : 176)

b) même mode opératoire que pour les hydrogénations complètes. Hydrogénation sur 0,003 mole de vinyl-9 éthynyl-10 dihydroanthranediol-9,10. Recristallisation dans un mélange cyclohexane-tétrachlorure de carbone.

Rdt % : 84 F° : 175 (13) (F° : 176)

DIPHENYLETHYL-9,10 DIHYDROANTHRANEDIOL-9,10

$C_{30}H_{26}O_2$

Même mode opératoire : Hydrogénation sur 0,002 mole de diphényléthynyl-9,10 dihydroanthranediol-9,10. Recristallisation dans un mélange toluène-essence.

Rdt % : 82 F° : 222 (13) (F° : 223)

DIETHYL-9,10 DIHYDROPHENANTHRENEDIOL-9,10

$C_{18}H_{20}O_2$

Même mode opératoire : Hydrogénation sur 0,001 mole de diéthynyl-9,10 dihydrophénanthrènediol-9,10. Recristallisation dans un mélange benzène-éther de pétrole.

Rdt % : 82 F° : 121 (30) (31) (F° : 121)

TRANS-ETHYL-9 PHENYLETHYL-10 DIHYDROANTHRANEDIOL-9,10

$C_{24}H_{24}O_2$

Même mode opératoire : Hydrogénation sur 3,38 g. (0,01 mold) de phényléthynyl-9 vinyl-10 dihydroanthranediol-9,10. Recristallisation dans un mélange benzène-essence.

Rdt % : 80 F°:135°

Anal. Calc.% : C : 83,72 H : 6,97
Tr. 83,55 7,20

ETHYL-9 PHENYLETHYL-10 ANTHRACENE

$C_{24}H_{22}$

Même mode opératoire que dans le cas du dipropyl-9,10 anthracène. On emploie 1,75 (0,005 mole) d'éthyl-9 phenyéthyl-10 dihydroanthranediol-9,10 dans un mélange de tétrahydrofuranne et éthanol, 7,5 cm3 de chlorure stanneux dissous dans l'acide chlorhydrique à 50 %. Recristallisation dans un mélange toluène-éther de pétrole.

Rdt % : 80 F° : 108

Anal.: Calc. % C : 92,90 H : 7,09
Tr. 91,86 6,58

PHOTOOXYDE D'ETHYL-9 PHENYLETHYL-10 ANTHRACENE

$C_{24}H_{22}O_2$

Même mode opératoire que dans le cas du photooxyde de propyl-9,10 anthracène. On emploie 0,5 g. d'éthyl-9 phénylethyl-10 anthracène dans 500 cm3 de sulfure de carbone. Recristallisation dans l'éther à froid.

Rdt % : 80 F° : 106 avec dec.

Anal.	Calc.%	C : 84,21	H : 6,43
	Tr.	84,16	6,12

CIS-ETHYL-9 PHENYLETHYL-10 DIHYDROANTHRANEDIOL-9,10

$C_{24}H_{24}O_2$

Même mode opératoire que dans le cas du cis-dipropyl-9,10 dihydroanthranediol-9,10. On emploie 300 mg. de photooxyde d'éthyl-9 phényléthyl-10 anthracène, 50 cm3 de tétrahydrofuranne anhydre et 500 mg de tétrahydruroaluminate de lithium. Température -30°, Recristallisation dans un mélange benzène-essence.

Rdt % : 86 F° : 132

Anal.:	Calc.%	C : 83,72	H : 6,97
	Tr.	83,44	7,05

TRANS-DIPROPYL-9,10 DIHYDROPHENANTHRENEDIOL-9,10

$C_{20}H_{24}O$

a) même mode opératoire que pour les hydrogénations totales . Hydrogénation sur 0,002 mole de dipropargyl-9,10 dihydrophénanthrènediol-9,10. Recristallisation dans le méthanol dilué (75%)

Rdt % : 70 F° : 156

Anal.:	Calc.%	C : 81,08	H : 8,11
	Tr.	81,31	8,30

b) on emploie 1,215 g. de magnésium, 6,15 g. de bromure de propyle, 75 cm3 d'éther anhydre et 4,16 g. (0,02 mole) de phénanthrènequinone (30). Recristallisation dans l'acide acétique dilué.

Rdt % : 75 F° : 156

Le point de fusion de mélange avec le produit obtenu par hydrogenation totale ne donne aucun abaissement.

DIPROPYL-9,9 PHENANTHRONE-10 $C_{20}H_{22}O$

On dissout 0,296 g. (0,001 mole) de dipropyl-9,10 dihydrophénanthrènediol-9,10 dans 5 cm3 d'acide acétique glacial et on fait bouillir. On ajoute 1 cm3 d'acide sulfurique concentré et on chauffe à ébullition pendant cinq minutes. Après refroidissement on précipite par addition d'eau, on essore et on lave plusieurs fois à l'eau. Recristallisation dans de l'acide acétique dilué.

Rdt % : 92 F° : 84

Anal.: Calc. % C: 86,33 H : 7,91
Tr. 86,45 7,91

DIPROPYL-9,9 PHENANTHROL-10 $C_{20}H_{24}O$

On dissout 0,278 g. (0,001 mole) de dipropyl-9,9 phénanthrone-10 dans 25 cm3 de tétrahydrofuranne anhydre et on ajoute en agitant par petites portions 0,160 g. (0,004 mole) de tétrahydruroaluminate de lithium en maintenant la température à -30°. On agite pendant six heures à température ambiante. Après refroidissement à -30°, on verse sur de l'eau glacée contenant de l'acide chlorhydrique et on ajoute de l'éther. On essore l'oxyde d'aluminium, puis on extrait le produit à l'éther, on lave à l'eau la phase étherée. La solution éthérée est évaporée à sec. On obtient un produit huileux incristallisable.

Anal. : Calc. % C : 85,72 H : 8.57
Rdt % : 80 Th. : 85,16 : 8,02

Le produit ainsi obtenu a été utilisé à la préparation du dipropyl-9,10 phénanthrène.

DIPROPYL-9,10 PHENANTHRENE $C_{20}H_{22}$

On dissout 0,280 g. (0,001 mole) de dipropyl-9,9 phénanthrol-10 dans 5 cm3 d'acide acétique concentré et on ajoute 0,5 cm3 d'acide sulfurique concentré et on chauffe à ébullition pendant 15 minutes. Après refroidissement on ajoute de l'eau, puis on extrait à l'éther et on lave à l'eau. La solution éthérée est évaporée à sec, on obtient le produit sous forme d'huile. Le corps obtenu est recristallisé dans l'acide acétique dilué.

Rdt % : 94 F° : 96

Anal.: Calc. % C : 91,60 H : 8,40
Tr. 91,52 8,50

CIS-DIPROPYL-9,10 DIHYDROPHENANTHRENEDIOL-9,10

$C_{20}H_{24}O$

On dissout 0,262 g. (0,001 mole) de dipropyl-9,10 phénanthrène dans 5 cm3 de benzène anhydre (sans thiophène) et on ajoute 0,254 g. (0,001 mole) de tétraoxyde d'osmium et 2 cm3 de pyridine seche.On laisse pendant neuf jours à la température ambiante, jusqu'à ce que le produit commence à précipiter. Le produit obtenu est dissous dans un mélange de 1,5 g. de sulfite de sodium et de 25 cm3 de méthanol à 50 %, et on porte au reflux pendant trois heures. On essore ensuite le précipité noir à chaud et on lave plusieurs fois au méthanol. On chasse le méthanol et on extrait la solution mère à l'éther. Après quelques heures le produit précipite, on le recristallise dans l'acide acétique dilué.

Rdt % : 70 F° : 82

Anal.: Calc.% C : 81,08 H : 8,11
Tr. 80,63 9,13

TRANS-DIPROPYL-9,10 DIHYDROPHENANTHRENEDIOL-9,10 $C_{20}H_{24}O_2$

On dissout 0,262 g. (0,001 mole) de dipropyl-9,10 phénantrène dans 3 cm3 d'acide acétique cristallisable et 2-3 gouttes d'acide sulfurique concentré. On ajoute 0,2 cm3 d'eau oxygénée à 110 volumes et on laisse pendant 10 jours en chauffant à 40°. Après ce temps on fait bouillir le mélange avec un excès de solution aqueuse de soude 3 N. On fait précipiter ensuite le produit à chaud par addition d'acide chlorhydrique 3 N. Après refroidissement on essore le produit solide qu'on recristallise dans l'acide acétique dilué.

Rdt % : 60 F° : 156

Produit identique au produit obtenu par hydrogénation totale du trans-dipropargyl-9,10 dihydroanthranediol-9,10.

DIPHENYL-1,2 PENTANONE-2

(propyldesoxybenzoïne) (34) $C_{17}H_{18}O$

On dissout 7,5 g. (0,3 mole) de sodium dans 200 cm3 d'alcool absolu et on ajoute 58,8 g. (0,3 mole) de desoxybenzoïne en chauffant au bain-marie pendant 15 minutes. On obtient une solution homogène brun-clair. Après refroidissement à 20°, on introduit goutte à goutte 38 g. (0,3 mole) de bromure de propyle en agitant et on chauffe à reflux jusqu'à disparition de l'alcalinité. On chasse l'alcool, on extrait à l'éther. Après évaporation de l'éther on obtient une huile incolore qu'on distille sous vide.

Rdt % : 75 $E°_1$ = 150

Anal.: Calc. % C : 85,17 H : 7,57

DIPHENYL-4,5 OCTANOL-4

$C_{20}H_{26}O$

On emploie 0,4atome de magnésium, 0,4 mole de bromure de propyle, 100 cm3 d'éther anhydre et 0,2 mole (4,76 g.) de propyldesoxybenzoïne On obtient une huile incolore, qu'on distille sous vide.

Rdt % : 80 $E°_{1,5}$: 145

Anal.: Calc.% C : 85,10 H : 9,22
Tr. 85,29 9,18

DIPHENYL-4,5 OCTANE-4
(trans-dipropylstilbène) $C_{20}H_{24}$

On dissout 2,82 g. (0,01 mole) de diphényl-4,5 octanol-4 dans 50 cm3 d'acide formique à 98 % et on chauffe au reflux pendant six heures. On ajoute de l'eau et on extrait au benzène. La solution benzénique est lavée à l'eau alcaline. Après évaporation du benzène et recristallisation dans un mélange benzène-essence on obtient des cristaux incolores.

Rdt % : 70 F° : 120 (33) $E°_{1,5}$: 145-150

Anal.: Calc. % C : 90,91 H : 9,09
Tr. 90,64 9,13

MESO DIPHENYL-4,5 OCTANEDIOL-4,5

$C_{20}H_{26}O_2$

a) même mode opératoire que pour les hydrogénations complètes. Hydrogénation sur 2,88 g. (0,01 mole) de diphényl-4,5 octadiyne-1,7 diol-4,5. Recristallisation dans l'acétone.

Rdt % : 80 F° : 64

Anal.: Calc.% C : 80,53 H : 8,73
Tr. 80,63 9,15

b) on emploie 5,86 g. de magnésium, 30 g. de bromure de propyle, 75 cm3 d'éther anhydre et 4,16 g. (0,1 mole) de benzile (36). Recristallisation dans l'acétone.

Rdt % : 85 F° : 64

Le point de fusion d. mélange obtenu avec le produit d'hydrogénation totale du diphényl-4,5 octadiyne-1,7 diol-4,5 ne présente pas de dépression.

dl- DIPHENYL-4,5 OCTANEDIOL-4,5 $C_{20}H_{26}O_2$

Même mode opératoire que dans le cas de la trans hydroxylation du dipropyl-9,10 phénanthrène. On emploie 0,562 g. (0,002 mole) de trans-dipropylstilbène dans 5 cm3 d'acide acétique cristallisable, 3 gouttes d'acide sulfurique concentré, 0,35 cm3 d'eau oxygénée (110 volumes). On chauffe à ébullition pendant trois heures. Après saturation acidification on obtient un produit blanc qu'on recristallise dans l'acétone.

Rdt% : 60 F° : 74

A Anal.: Calc.% C : 80,53 H : 8,73
Tr. : 80,01 : 7,98

MESO-DIPHENYL-4,5 OCTANEDIOL-4,5 $C_{20}H_{26}$

Même mode opératoire que dans le cas du cis-dipropyl-9,10 dihydrophénantrènediol-9,10. On emploie 0,562 g. (0,002 mole) de trans-dipropylstilbène dans 10 cm3 de benzène anhydre (sans thiophène) 0,504 g. (0,002 mole) de tétraoxyde d'osmium et 2 cm3 de pyridine sèche. On laisse pendant 10 jours à la température de 40°. Recristallisation dans l'acétone.

Rdt % : 60 F° : 64

Le point de fusion de mélange obtenu avec le produit d'hydrogénation totale du diphényl-4,5 octadiyne-1,7 diol-4,5 ne présente pas d'abaissement.

DIPROPYL-1,2 ACENAPHTENEDIOL-1,2 $C_{18}H_{22}O_2$

a) même mode opératoire que pour les hydrogénations complètes. Hydrogénation sur 0,005 mole de dipropargyl-1,2 acénaphtène-diol-1,2. Recristallisation dans le benzène.

Rdt % : 85 F° : 174

Anal.: Calc.% C : 80,00 H : 8,16
Tr. 80,34 8,11

b) on emploie 5,86 g. de magnésium, 30 g. de bromure de propyle, 100 cm3 d'éther anhydre et 18,2 g. (0,1 mole) d'acénaphténequinone (37).

Rdt % : 45 F° : 174

Le point de fusion de mélange obtenu avec le produit d'hydrogénation complète du dipropargyl-1,2 acénaphtenediol-1,2 ne présente pas d'abaissement.

DIHYDROXY-9,10 BIS[(DIPHENYL-1,1 OL-1 YNE-3) YL]-9,10 ANTHRACENE.

$C_{46}H_{44}O_4$

Produit obtenu par CHODKIEWICZ (5) ; Rdt % : 77 F° : 172

DIHYDROXY-9,10 BIS[(DIPHENYL-1,1 OL-1 ENE-4)YL]-9,10 ANTHRACENE

$C_{46}H_{40}O_4$

Voir partie expérimentale du premier chapitre, page 57.

Rdt % : 98 F° : 168

DIHYDROXY-9,10 BIS[(DIPHENYL-1,1 OL-1 BUTANYL)]-9,10 ANTHRACENE

$C_{46}H_{44}O_4$

Hydrogénation totale sur 0,556 g. (0,001 mole) de dihydroxy-9,10 bis[-diphényl-1,1 ol-1 ene-4) yl]-9, 10 anthracène. Recristallisation dans un mélange cyclohexane - tetrachlorure de carbone.

Rdt % : 80 F° : 160

Anal.: Calc.% C : 83,64 H : 6,67
Tr. : 82,75 : 6,15

DIHYDROXY-9,10 BIS [(DIPHENYL-1,1 BUTYNE-2 OL-1 YL)]-9,10 ANTHRACENE

$C_{46}H_{36}O_4$

On dissout 0,290 g. (0,001 mole) de trans-dipropargyl-9, 10 dihydroanthranediol-9,10 , 0,364 g. (0,002 mole) de benzophénone dans 5 cm3 de N.méthylpyrrolidone. On ajoute peu à peu 0,5 g. de potasse sèche en veillant à ce que la température ne dépasse pas 5° et l'on continue l'agitation pendant une demi-heure. On hydrolyse au chlorure d'ammonium glacé et on extrait à l'éther. La phase éthérée est lavée à l'eau. On chasse l'éther et on recristallise le produit dans le mélange éther de pétrole-essence.

Rdt % : 70 F° : 143

Anal.: Calc. % C : 84,66 H : 5,52
Tr. : 83,41 : 5,02

L'hydrogénation totale de ce produit mène au dihydroxy-9,10 bis [(diphényl-1,1 ol-1 butanyl)]-9,10 anthracène.

Rdt % : 86 F° : 160

(PHENYL-1 BUTADIYNE-1,3 YL)-9 VINYL-10 DIHYDROANTHRANEDIOL-9,10

$C_{26}H_{18}O_2$

Voir partie expérimentale du premier chapitre, page 64.

Rdt % : 81,5 F° : 171

PHENYLBUTANYL-9 ETHYL-10 DIHYDROANTHRANEDIOL-9,10

$C_{26}H_{28}O_2$

Hydrogénation totale sur 0,362 g. (0,001 mole) de (phényl-1 butadiyne-1,3 yl)-9 vinyl-10 dihydroanthranediol-9,10. Recristallisation dans un mélange cyclohexane-tétrachlorure de carbone.

Rdt % : 80 F° : 148

Anal. : Calc. % C : 83,87 H : 7,59
Tr. : 82,94 : 6,86

C O N C L U S I O N

Dans ce travail nous avons apporté une contribution à la préparation et à l'étude des dérivés acétyléniques des quinones et des arènes.

Dans le premier chapitre nous avons montré que la semi-hydrogénation catalytique des mono et diquinols acétyléniques constitue une bonne méthode d'accès aux diquinols éthyléniques cis correspondants. Nous nous sommes assurés de leur configuration cis dans plusieurs cas aussi bien par voie chimique qu'à l'aide de la spectroscopie moléculaire.

Nous avons constaté que le remplacement d'une triple liaison par une double liaison affecte peu le comportement de ce type de composés. Nous avons pu ainsi obtenir toute une variété d'arènes polyéniques et d'arènes éthyléniques-acétyléniques.

Dans le second chapitre nous avons montré que l'action du bromure de propargyl-magnésium permet, avec toutes les o. et p. quinones étudiées, d'obtenir les diquinols propargyliques. Nous avons constaté que l'emploi de l'aluminique correspondant permet parfois de s'arreter au stade du monoquinol.

La propargylation de l'anthrone de structure proche de celles des quinones, constitue un cas intéressant. Suivant les conditions réactionnelles il se forme soit le propargyl-anthranol soit par deshydratation spontanée le propargyl-anthracène. L'étude de ce dernier et de ses dérivés nous à amener à mettre en évidence un cas particulièrement net de transposition propargyl-propynylique. Cette prototropie ouvre une voie d'accès aux dérivés mono ou poly-alcynylés de l'anthracène, difficilement accessibles par d'autres méthodes.

Dans le troisième chapître nous n'avons pas manqué d'examiner la stéréoisomérie (par rapport au noyau central) des o. et P. diquinols obtenus.

Par différentes méthodes, chimiques et physicochimiques, nous avons trouvé que la formation d'un diquinol trans paraît être la règle la plus générale.

Bien entendu notre étude n'a pas pu résoudre tous les problèmes qui se sont présentés ; en particulier beaucoup de travail reste à faire avant de pouvoir proposer un schéma général pour la stéréochimie de la formation des o. et p. diquinols saturés ou non.

Nous espérons dans un prochain avenir pouvoir reprendre et développer ces résultats et préciser encore la chimie de ce large domaine.

B I B L I O G R A P H I E

(1) Ch. DUFRAISSE, J. MATHIEU et G. RIO, C.R.Acad. Sci., 1948, 227 937.

(2) G. RIO, Ann. Chim., 1954, 9 , 182.

(3) W. RIED et H.J. SCHMIDT, Angew. Chem., 1957, 69, 205.

(4) W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, C.R. Acad. Sci., 1957 245, 2061.

(5) W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, C.R. Acad. Sci., 1958, 247, 2383.

(6) W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, C.R. Acad. Sci. 1959, 248, 116.

(7) W. RIED, H.J. SCHMIDT et A. URSCHEL, Ber., 1958, 91, 2472.

(8) W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, C.R. Acad. Sci., 1959, 248, 259.

(9) W. RIED et G. DANKERT, Angew. Chem., 1957, 69, 614.

(10) W. RIED et G. DANKERT, Angew. Chem., 1959, 92, 1223.

(11) N.GUICHARD-LOUDET, W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, C.R. Acad. Sci.,1960, 250, 366.

(12) J.C. COGNACQ, Travail en cours.

(13) W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, C.R. Acad. Sci., 1961, 253, 954.

(14) R. SKOWRONSKI, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, C.R. Acad. Sci., 1959, 249, 552.

(15) R. SKOWRONSKI et W. CHODKIEWICZ, C.R. Acad. Sci., 1960, 251, 547.

(16) Y. LEPAGE, Ann. Chim., 1959, (13) , 4, 1137.

(17) H. LINDLAR, Helv. Chim. Acta.,1952, 35, 446.

(18) T. FOKUDA et T. KUSAMA,Bull.chem.Soc.Jap. 1958, 31 , 339 .

(19) M. DEVAUD, Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris 1960.

(20) P. CADIOT et W. CHODKIEWICZ, Bull. Soc. Chim. 1951, 18, 457.

(21) N.A. DOBSON, G. EGLINTON, M. KRISHNAUMUSSI, R.A. RAPHAEL et R.G. WILLIS, Tetrahedron, 1961, 16, 16.

(22) E. B. BATES, E.R.H. JONES et Mc. WHITING, J. Chem. Soc., 1954, 1854.

(23) L. MIGINIAC-GROIZELEAU, Ann. Chim. 1961, 6, 1071.

(24) Ch. PREVOST et M. GAUDEMAR, C.R. Acad. Sci.,1954, 239, 282.

(25) M. GAUDEMAR, Ann. Chim., 1956, 3, 161

(26) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, C.R. Acad. Sci., 1937, 205, 740.

(27) Advances in Organic Chemistry, 1960, vol. I, p. 103, Interscience Publishers, Inc. New-York.

(28) A. WILLEMART, Bull. Soc. Chim. 1937, 4, 357.

(29) A. WILLEMART, Bull. Soc. Chim., 1938, 5, 556.

(30) Th. ZINCKE et W. TROPP, Ann. Chem., 1908, 362, 242.

(31) P.CRIEGEE, E. HOGER, G. HUBER, P. KRUCK, F. MARTSCHEFFEL et H. SCHELLENBERGER, Ann. Chem. 1956, 599, 81.

(32) SWERN, BILLEN, FIDLEY et SCANLAN, J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 1786.

(33) BUU-HOI, HIONG-KI-WEI, A. LACASSAGNE et J. LECOQ, C.R. Acad. Sci., 1944, 219, 589.

(34) BISCHOFF, Ber., 1889, 22, 346.

(35) A.R. GILLAM et E.S. STERN, Electronic Absorption Spectroscopy, 1958, p. 268, Edward Arnold (Publishers) L.T.D. Londres.

(36) SCHMIDT et FIEBERG, Ber., 1873, 6, 499.

(37) MAXIM, Bull. Soc. Chima, 1929, 45, 1137.

(38) R. CRIEGEE, L. KRAFT et B. RANK, Ann. chem. 1933, 507, 159.

(39) R. CRIEGEE, Ber. 1931, 64, 260.

(40) S.PREVOST, W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, Bull. Soc. Shim., 1960, 1742.

(41) R.A. RAPHAEL, Acetylenic Compounds in Organic Chemistry, Butterworths, Londres, 1955, P. 207.

(42) I. MARSZAK et M. KOULKES, Bull. Soc. Chim. 1959, 364.

DEUXIÈME THESE

Propositions données par la Faculté

Les complexes des métaux des transitions avec les composés acétyléniques

Vu et approuvé :
Paris, le 28 Mai 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris
Jean ROCHE